PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 13. 1. Juli 1914. Redaktionsschluß für No. 14 am 4. Juli 1914. 15. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Uran X. S. 649.

R. W. Wood und G. Ribaud, Die Magnetooptik des Joddampfes. S. 650.

W. Schottky, Über Raumladungswirkungen bei Strömen positiver Ionen im hohen Vakuum. S. 656.

P. Ehrenfest, Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem. I. S. 657.

H. Zahn, Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte. S. 663.

J. Laub, Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. III. S. 665.

G. H. Livens, Bemerkung zu einer Theorie der natürlichen optischen Drehungsaktivität. S. 667.

K. W. Meißner, Sauerstoff in der Sonne. S. 668.

A. Sčukarev, Über die magnetochemischen Erscheinungen. S. 670.

P. S. Epstein, Zur Thermodynamik von Systemen mit nicht additiver Entropie. S. 673.

Besprechungen:

W. Crookes, Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand. S. 675.

M. B. Weinstein, Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. S. 676.

A. Eucken, Die Theorie der Strahlung und der Quanten. S. 676.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. IV 2 v. S. 676.

G. Wiegner u. P. Stephan, Lehr- und Aufgabenbuch der Physik. III. S. 677.

K. Meyer, Die Entwicklung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten. S. 677.

H. Ambronn u. H. Siedentopf, Zur Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung nach Abbe. S. 677.

Tables annuelles de constantes. I, II. S. 677.

R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. S. 678.

F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements. II. S. 679.

O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. S. 679.

A. Gleichen, Grundriß der photographischen Optik. S. 680.

K. v. Auwers u. A. Boennecke, Tabellen zur Berechnung der theoretischen Molrefraktionen organischer Verbindungen. S. 680.

Personalien. S. 680.

Gesuche. S. 680.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Uran X.

Von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner.

(Mit Tafel VIII.)

In mehreren vorangehenden Arbeiten sind die magnetischen Spektren der β-Strahlen aller radioaktiven Substanzen mit Ausnahme des Aktiniums, Mesothor 1 und des Uran X beschrieben worden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den β-Strahlen des Uran X.

Die Frage, ob auch diese β-Strahlen ein magnetisches Linienspektrum aufweisen, ist in Hinblick auf die Rutherfordschen Anschauungen über den Ursprung der γ-Strahlen von Bedeutung. Bekanntlich besitzt Uran X im Verhältnis zu seiner β-Strahlung eine sehr geringe γ-Strahlung. Vergleicht man z. B. die γ-Strahlen des RaC mit denen des UrX, so zeigt es sich, daß bei gleicher durchdringender β-Strahlung die γ-Strahlung des UrX nur einige Prozente von der des RaC beträgt.

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei dem RaE. Auch hier ist die γ-Strahlung im Verhältnis zur β-Strahlung sehr schwach. Bei der Untersuchung der β-Strahlen dieser Substanz hat man nun gefunden, daß dieselben kein Linienspektrum, sondern ein kontinuierliches magnetisches Spektrum ergeben. Rutherford sieht darin eine Bestätigung seiner Anschauung, daß die Entstehung der γ-Strahlen mit dem Auftreten eines magnetischen Linienspektrums der β-Strahlen zusammenhängt. Man könnte demnach bei der geringen Intensität der γ-Strahlen des UrX in Analogie zum RaE erwarten, daß die β-Strahlen des UrX ein kontinuierliches magnetisches Spektrum ergeben. Die Aufnahme des magnetischen β-Strahlspektrums dieser Substanz kann also gleichzeitig einen Beitrag zur Frage nach dem Ursprung der γ-Strahlen liefern.

Die zur Aufnahme notwendigen Uran X-Präparate, die natürlich $UrX_1 + UrX_2$ im Gleichgewicht enthalten, wurden in folgender Weise gewonnen.

2 kg Urannitrat wurden in Wasser in der Wärme gelöst. Die Lösung wurde dann abgekühlt, wobei der größere Teil des Urans herauskristallisiert, während ungefähr das gesamte UrX mit dem Rest des Urans in der Lauge verbleibt[1]). Die Lauge wurde noch zweimal eingeengt, wobei sich noch beträchtliche Mengen des Urans ausschieden. Die letzte Lauge, die nun zur Weiterverarbeitung verwendet wurde, enthielt noch etwa 200 g Uran, also $^1/_{10}$ des Ausgangsmaterials und über die Hälfte bis Dreiviertel der gesamten UrX-Menge. Nach Zusatz von etwas Eisen wurde nun das Uran mit NH_3 gefällt und in überschüssigem Ammoniumkarbonat in der Wärme gelöst. Das Eisen und mit ihm der größere Teil des Uran X bleibt dabei ungelöst. Nach dem Abfiltrieren

1) F. Soddy und A. Russell, Phil. Mag. 18, 620, 1909.

und Umfüllen wurde das UrX vom Eisen dadurch abgetrennt, daß nach Zugabe von 2 mg Zirkonnitrat und etwa 0,2 mg Thoriumnitrat das UrX an das Zirkon + Thorium konzentriert wurde. Das geschah anfänglich durch fraktionierte Fällungen mit NH_3, schließlich durch Ausfällen des Zirkon + Thorium durch Ammoniumthiosulfat. Der sehr geringe Niederschlag wurde in HCl gelöst und nach dem Verdünnen an einen Platindraht von 0,15 mm Dicke elektrolysiert. Die Aktivität des Drahtes, an durchdringenden β-Strahlen gemessen, entsprach etwa 0,025 mg Radiummetall.

Die Untersuchung des magnetischen Spektrums wurde mit der schon früher von den Verfassern verwendeten Apparatur[1]) vorgenommen. Die Aufnahme, die in etwa dreifacher Vergrößerung in der Figur (siehe Tafel) wiedergegeben ist, wurde in einem Magnetfeld von 138,5 Gauß nach 12 stündiger Exposition erhalten[2]). Man erkennt in der Mitte der Figur einen scharfen, unabgelenkten Streifen, der dadurch erhalten wurde, daß etwa $^1/_2$ Stunde ohne Magnetfeld exponiert wurde (UrX emittiert keine α-Strahlen). Die wenig ablenkbaren schnellen β-Strahlen ergaben bei der magnetischen Aufspaltung ein breites verwaschenes Band, wie wir es auch früher bei der Untersuchung der Thoriumprodukte z. B. erhielten. Allerdings lassen sich in diesem Bereich Intensitätsmaxima erkennen, deren Lage ungefähr Geschwindigkeiten von

$$\beta = 0{,}96$$

und

$$\beta = 0{,}82 \text{ Lichtgeschwindigkeit}$$

entspricht.

Etwas stärker abgelenkt erscheint ein schwaches Band von etwa

$$\beta = 0{,}59 \text{ Lichtgeschw.,}$$

ferner zwei scharfe Linien

$$\beta = 0{,}52 \text{ schwach,}$$
$$\beta = 0{,}48 \text{ stark.}$$

Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, daß wir versucht haben, auch das Spektrum der schnellen β-Strahlen in ein Linienspektrum zu zerlegen. Wir benutzten dazu eine Anordnung ähnlich der von Danysz[3]) und Rutherford[4]) verwendeten. Es gelang uns aber bis jetzt nicht, mit den verhältnismäßig schwachen Präparaten in dem Gebiet schneller β-Strahlen Linien nachzuweisen, während die beiden langsamsten β-Strahlen des Uran X auch bei dieser Anordnung scharfe Linien erzeugten.

Es scheint, daß die Linienspektren im Bereich der schnellen β-Strahlen nur mit sehr starken Präparaten erhältlich sind; wir haben z. B. auch den aktiven Niederschlag des Thoriums in dieser Hinsicht untersucht, wobei Präparate von einigen Zehntel Milligramm Aktivität als Strahlenquelle dienten. Aber auch hier waren die Versuche erfolglos, während im Gebiet der langsamen β-Strahlen nicht nur die bisher bekannten Linien auftraten, sondern noch eine ganze Anzahl nicht bekannter schwächerer Linien zu erkennen waren.

Vielleicht stehen diese Ergebnisse, soweit sie sich auf schnelle β-Strahlen beziehen, in Zusammenhang mit den von Chadwick[1]) kürzlich veröffentlichten Beobachtungen, wonach es ihm nicht gelang, das Linienspektrum der schnellen β-Strahlen des $RaB + C$ mittels der Geigerschen Zählmethode nachzuweisen.

Eine Zuordnung der einzelnen β-Strahlengruppen zu den Produkten Uran X_1 und Uran X_2 läßt sich aus den Aufnahmen, die notwendigerweise mit Uran X_1 + Uran X_2 im Gleichgewicht gemacht werden mußten, natürlich nicht mit Sicherheit feststellen. Doch müssen nach den elektroskopischen Absorptionsmessungen von Fajans und Göhring[2]) die durchdringenden β-Strahlen jedenfalls dem Uran X_2 zugeschrieben werden.

Zusammenfassung.

Es wurde das magnetische β-Strahlspektrum des Uran X (Uran X_1 + Uran X_2) aufgenommen und die Geschwindigkeit der β-Strahlengruppen bestimmt.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.
Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Dahlem.

(Eingegangen 27. Mai 1914.)

1) Siehe z. B. Bericht über die magnetischen Spektren der β-Strahlen der radioaktiven Elemente. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 11, 69, 1914.

2) Die Resultate dieser Messungen wurden schon in dem Bericht über die magnetischen Spektren der β-Strahlen der radioaktiven Elemente (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 11, 66, 1914) mitgeteilt. Die damals nur als vorläufig bezeichneten Ergebnisse wurden inzwischen durch mehrfach wiederholte Aufnahmen bestätigt.

3) J. Danysz, Le Radium 10, 4, 1913.

4) E. Rutherford und A. Robinson, Phil. Mag. 26, 717, 1913.

1) Chadwick, Ber. d. D. Phys. Ges. 16, 383, 1914.

2) Fajans und Göhring, diese Zeitschr. 14, 877, 1913.

Die Magnetooptik des Joddampfes.
(The Magneto-optics of Iodine Vapour.)

Von R. W. Wood und G. Ribaud.

Die magnetische Rotationspolarisation des Joddampfes ist im Jahre 1906 von dem einen von uns entdeckt worden[1]).

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 12, 329, 1906.

Eine stark ausgepumpte Glaskugel, die einen kleinen Jodkristall enthielt, wurde zwischen die durchbohrten Polschuhe eines starken Elektromagnets gebracht und so lange erhitzt, bis der Joddampf einen hellen Purpurfarbton aufwies. Dann wurde polarisiertes weißes Licht durch die hohlen Polschuhe und durch die Kugel hindurchgeschickt und von einem auf Auslöschung eingestellten Nicolschen Prisma aufgenommen. Bei Erregung des Magnets ließ das Nicol Licht von smaragdgrüner Farbe hindurch, und zwar infolge der selektiven Rotation des Dampfes, die ihrerseits auf dem Vorhandensein unzähliger Absorptionslinien im gelben, grünen und blauen Spektralgebiet beruht. Mit Hilfe eines Konkavgitters von 14 Fuß Krümmungshalbmesser wurde das Spektrum des durchgelassenen Lichtes in helle Linien aufgelöst, die in ihrer engen Gedrängtheit den Emissionslinien des Eisenlichtbogens gleichkamen. Ähnliche Ergebnisse wurden mit den Dämpfen von Natrium[1]) und von Brom[2]) erhalten, und die auf diese Weise gewonnenen Spektren wurden als „Spektren magnetischer Drehung" oder „Magnetische Rotationsspektren" bezeichnet.

Beim Natriumdampf ergab sich, daß im roten und orangefarbenen Spektralgebiet einige der Absorptionslinien die Polarisationsebene nach rechts drehten, andere nach links. Diese Erscheinung wurde bei Anwendung eines Fresnelschen Doppelprismas (aus rechts- und linksdrehendem Quarz) beobachtet, das bei Verwendung in der bekannten von Macaluso und Corbino angegebenen Art das Auftreten horizontaler dunkler Banden im Spektrum verursacht.

Eine selektive Rotation des Mediums macht sich dadurch bemerkbar, daß Licht aus den hellen Banden in die dunklen eindringt. Im Gebiet des Rot und des Orange wurde beobachtet, wie helle Lichtnadeln in das dunkle Gebiet hineinschossen, sobald der Magnet erregt wurde, und zwar drangen einige von diesen Nadeln nach unten, andere nach oben, und zeigten somit eine positive und eine negative Drehung der Polarisationsebene an.

Im grünen und blauen Spektralgebiet waren die Drehungen zwar hinreichend groß, um ein glänzend helles Linienspektrum zu liefern, sie reichten indessen nicht aus, um Beobachtungen mit dem Doppelprisma zu ermöglichen. Es ist daran zu erinnern, daß eine Drehung um 90^0 erforderlich ist, um das Licht von der Mitte einer hellen Bande zur Mitte einer dunklen übergehen zu lassen. Sowohl beim Natrium als auch beim Jod drehten anscheinend verhältnismäßig wenige der Absorptionslinien, die zu vielen Tausenden vorhanden waren, die Polarisationsebene in merklichem Maße, denn das Spektrum der magnetischen Drehung setzte sich aus insgesamt etwas mehr als 100 Linien zusammen. Beim Brom haben Beobachtungen mit einem Konkavgitter von 1,60 m Brennweite (bei Verwendung mit einer Sammellinse) helle Linien (Drehungslinien) für alle Absorptionslinien ergeben, die das Gitter aufzulösen vermochte; mit anderen Worten: das Absorptionsspektrum und das Spektrum der magnetischen Drehung waren komplementär. Dies traf indessen nur dann zu, wenn die Dichte des Dampfes sehr gering war. Bei größeren Dichten waren die Erscheinungen ganz anders.

Neuere Untersuchungen über die Resonanzspektren des Jods haben gezeigt, daß ein Auflösungsvermögen von mindestens 300000 erforderlich ist, um die Erscheinungen genau zu untersuchen, die sämtliche Absorptionslinien zeigen; diese Linien sind äußerst fein und liegen sehr nahe beieinander, wurden doch in einem Gebiete von 6 Å.-E. Breite (also gleich dem Abstande zwischen den *D*-Linien) auf einem mit dem 42 füßigen Plangitterspektrographen zu East Hampton, N.-Y., aufgenommenen Spektrogramm ihrer mehr als hundert gezählt.

Die merkwürdigen Resonanzspektren, die erregt werden, wenn der Dampf durch monochromatisches Licht erregt wird, dessen Schwingungszahl einer dieser ganz feinen Absorptionslinien entspricht, haben gezeigt, wie wichtig es ist, den Dampf in einem Magnetfeld mit einem Auflösungsvermögen zu untersuchen, das ausreicht, um alle diese Linien deutlich voneinander zu trennen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war eine genaue Bestimmung der von den Absorptionslinien hervorgerufenen Drehung. Die eben erwähnten neueren Untersuchungen haben nämlich dargetan, daß wir es bei den bisherigen Ergebnissen mit den Drehungen zu tun gehabt haben, die von engen Liniengruppen hervorgerufen wurden, daß wir aber keinerlei Aufzeichnungen erhalten haben, die uns über die Drehung einer einzelnen Linie nach rechts und nach links etwas aussagten.

Besonders wichtig war es, festzustellen, ob die Drehung einer Absorptionslinie nach rechts und nach links ihrem Wesen nach dieselbe ist, d. h. entweder positiv oder negativ, wie bei den *D*-Linien des Natriums, oder ob irgendwelche Fälle anomaler Rotation auftreten, d. h. einer Drehung, die auf der einen Seite der Linie positiv und auf der anderen negativ ist.

Zwischen den Polen eines großen Weißschen Elektromagnets (siehe Fig. 1) wurden

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **12**, 490, 1906; siehe auch diese Zeitschr. **7**, 873, 1906.
2) G. Ribaud, C. R. **155**, 900, 1912.

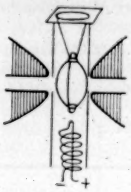


Fig. 1.

kleine Glaskugeln von etwa 2,5 cm Durchmesser angeordnet, die hochgradig entluftet worden waren und einen Jodkristall enthielten. Die Kugeln wurden in einem Messingrohr von 3 cm lichter Weite gehalten, das mit zwei seitlichen Löchern für den Durchgang des Lichtes versehen war und durch eine unter der Kugel angebrachte Spirale aus Nickeldraht elektrisch geheizt wurde. Ein Glimmerdeckel zwang die rings um die Kugel aufsteigende erwärmte Luft, durch die seitlichen Löcher zu entweichen, und verhinderte, daß sich Jodkristalle in der Bahn des Lichtstrahls an den Wänden absetzten, wie es unabänderlich der Fall war, wenn das Messingrohr oben offen war. Die Lichtquelle war eine in Längsdurchsicht („end-on") angeordnete Quarzquecksilberbogenlampe, und die Beobachtungen beschränkten sich auf die sieben oder mehr Absorptionslinien des Jods, welche von der verbreiterten grünen Quecksilberlinie bedeckt werden.

Unsere ersten Beobachtungen stellten wir mit einem sechszölligen ebenen Gitter im Spektrum vierter Ordnung (Auflösungsvermögen 300000), im Verein mit einer Plankonvexlinse von 4,20 m Brennweite an. Diese Linse hat der Leiter des Observatoriums zu Meudon, Herr Deslandres, uns freundlichst zur Verfügung gestellt.

Wir hatten gehofft, Beobachtungen mit dem Fresnelschen Doppelprisma anstellen zu können, aber Vorversuche zeigten, daß die Drehungen zu gering waren, um ein irgendwie merkliches Eindringen von Licht in das Gebiet der dunklen Banden hervorzurufen. Wir waren daher genötigt, das Verfahren anzuwenden, das wir früher bei der Untersuchung der magnetischen Drehung des Natriums im grünen Spektralgebiet angewandt hatten. Das Polarisator-Nicol wird so weit gedreht, bis genügend Licht geliefert wird, um die Absorptionslinien sichtbar zu machen (um 10 bis 15 Grad). Dann wird der Magnet erregt, und das Spektrum hellt sich an den Stellen auf, wo die Drehung der Richtung, in der das Nicol gedreht worden ist, entgegengesetzt ist, und es wird dort dunkel, wo die Drehung in demselben Sinne erfolgt wie die des Nicols.

Angenommen, die Drehung sei rechts und links von einer Absorptionslinie positiv und rechts und links von einer anderen negativ. Dann wird, wenn das Feld erregt ist, die erstere infolge der Aufhellung der Ränder der dunklen Linie schmaler erscheinen. Die letztere hingegen wird breiter erscheinen als in Abwesenheit des Magnetfeldes. Wenn die Drehung anomal ist, wird die Mitte der Absorptionslinie ein wenig verschoben erscheinen, weil sie auf der einen Seite heller, und auf der anderen Seite dunkler wird. Dieses Beobachtungsverfahren liefert ebenso bündige Ergebnisse, wie man sie mit Fresnelschen Prismen erhält, und eignet sich gut für solche Fälle, in denen die maximale Drehung weniger als 40 bis 50 Grad beträgt.

Es erwies sich als nötig, das Analysator-Nicol so zu orientieren, daß man die größtmögliche Reflexion am Gitter erhält, denn das Polarisationsvermögen eines Gitters ist sehr groß, besonders in Spektren von höherer Ordnung als der zweiten. Im vorliegenden Falle betrug der Unterschied im Reflexionsvermögen für Schwingungen parallel und senkrecht zu den Furchen sicherlich das Fünf- bis Sechsfache. Bei dieser Anordnung der Apparatur bot es uns keine Schwierigkeit, sowohl positive als auch negative Drehungen zu beobachten, aber die Intensität des Lichtes reichte nicht ganz aus, um mit Sicherheit feststellen zu können, was zu beiden Seiten der Linien vor sich ging. Die Drehung schien auf der einen Seite der Linien stärker ausgeprägt zu sein als auf der anderen, und wir konnten über unsere Ergebnisse nicht völlig sicher sein.

Wir ersetzten deshalb das Gitter durch ein sehr feines Stufengitter, das uns Herr F. Twyman von der Hilger Company freundlichst geliehen hat. Dieses Instrument bestand aus 20 Platten, die untereinander optischen Kontakt hatten (jede Platte war 15 mm dick), und ergab eine Auflösung, die jener des Gitters gleich oder überlegen war, und ein sehr viel stärkeres Bild.

Mit diesem Instrument trat sogleich klar hervor, daß gewisse Linien breiter wurden, wenn der Magnet erregt wurde, und daß eine Umkehrung der Feldrichtung zur Folge hatte, daß diese Linien so fein wurden, daß sie fast unsichtbar wurden, weil eben die sie begrenzenden Gebiete aufgehellt wurden. Diese Aufhellung war in einigen Fällen auf der einen Seite der Linie viel stärker als auf der anderen.

Um die Notwendigkeit zu umgehen, für die Beobachtung dieser Veränderungen die Feld-

richtung umzukehren, legten wir über die eine Hälfte des Kollimatorspaltes eine Halbwellenlängenplatte aus Glimmer in der Weise, daß die Hauptrichtungen der Platte mit denen des Polarisators zusammenfielen. Da das Stufengitter eine Spur von Astigmatismus zeigte, war es erforderlich, ein Bild der Kante der Halbwellenlängenplatte in einigen Millimetern Abstand hinter dem Spalt zu entwerfen, um zu erreichen, daß die beiden Gesichtsfelder durch eine haarscharfe Linie voneinander getrennt wurden.

Die Halbwellenlängenplatte wirkt folgendermaßen:

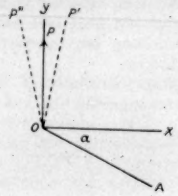


Fig. 2.

In Fig. 2 stelle OP die Schwingungsrichtung des durch die Jodkugel hindurchgehenden Lichtes dar. Da die Hauptrichtungen oy und ox der Glimmerplatte parallel bzw. senkrecht zu OP sind, geht das Licht ohne Änderung durch die Platte hindurch. Der Analysator wird nun um einen Winkel α aus der Auslöschungsstellung herausgedreht und läßt dann die zu OA parallele Komponente von OP hindurch.

Angenommen nun, eine bestimmte Wellenlänge λ werde durch den magnetisierten Joddampf aus der Lage OP in die Lage OP' gedreht, d. h. in derselben Richtung, in welcher der Analysator gedreht wurde. In jenem Teile des Gesichtsfeldes, der das Licht empfängt, das nicht durch den Glimmer hindurchgegangen ist, wird die Wellenlänge λ dunkler erscheinen als vor der Erregung des Magnetfeldes. Die Schwingung, die durch den Glimmer hindurchgeht (Wellenlänge λ), wird durch den Glimmer aus der Lage OP' in die Lage OP'' gedreht, und wird infolgedessen von dem Analysator reichlicher durchgelassen als die Wellenlängen, die von dem Jod nicht gedreht worden sind. Infolgedessen erscheint λ in diesem Teile des Gesichtsfeldes heller. Die beiden Fälle, die man in Magnetfeldern von entgegengesetzten Richtungen sehen kann, sind sonach gleichzeitig übereinander sichtbar, und zwar genau in Koinzidenz miteinander. Auf diese Weise würde jede etwaige Verschiebung infolge anomaler Dispersion verdoppelt werden; es wurde jedoch keine der-

Fig. 3.

artige Verschiebung beobachtet. Diese Anordnung der gesamten Apparatur ist in Fig. 3 dargestellt. In dieser Figur bedeutet A die Quecksilberbogenlampe, B die Linse, die ein Bild des Bogens auf der Kugel D erzeugt, C den Polarisator, E die Halbwellenlängenplatte, F einen Trog mit Kaliumbichromat und Neodym zur Beseitigung der gelben und violetten Linien, G eine Linse, die ein Bild von E in 3 mm Abstand vom Kollimatorspalt I auf der Innenseite entwirft, H den Analysator.

Es zeigte sich sogleich, daß die stärkere Drehung auf der einen Seite gewisser Absorptionslinien als auf der anderen Seite, die mit dem Gitter beobachtet worden war, der Wirklichkeit entsprach, und die Erklärung dieser Erscheinung war sofort klar, als wir die seitens der verschiedenen Linien erzeugte Drehung sorgfältig untersucht hatten.

Die Absorptionslinien, die wir untersucht haben, haben wir mit den Zahlen 2, 3, 4, 4', 5 und 6 bezeichnet. Diese Zahlen entsprechen denen, die in den früheren Arbeiten über die Resonanzspektren benutzt worden sind. Die Linie 4' ist weit schwächer als die übrigen und zeichnete sich auf den früheren Photogrammen, die mit Dampf von geringerer Dichte als der im vorliegenden Falle angewandten aufgenommen worden waren, nicht auf.

Fig. 4.

Die Kurven der Drehung für diese Linien sind in Fig. 4 dargestellt; sie geben nur rohe quantitative Bestimmungen wieder.

In dieser Liniengruppe wechselt der Drehungssinn beim Übergange von einer Linie zur anderen; hierdurch erklärt es sich vollkommen, weshalb der Drehungswinkel im Vergleich zu dem, den die D-Linien aufweisen, so klein ist. Die von einer gegebenen Linie hervorgerufene positive Drehung wird durch die von ihren beiden Nachbarlinien herrührenden negativen Drehungen nahezu neutralisiert. Wir sehen ferner sogleich,

weshalb die Drehung auf der einen Seite einer Linie viel größer sein kann als auf der anderen. Beispielsweise finden wir eine sehr starke Drehung rechts von der Linie 4, weil die von der schwachen Linie 4′ herrührende entgegengesetzte Drehung sehr gering ist, und der Einfluß, den die nächste Linie 5 beisteuert, vom gleichen Vorzeichen ist. Die Drehung links von Linie 4 ist dagegen sehr gering, da die Linie 3 mit ihrer entgegengesetzten Drehung sehr dicht bei 4 liegt. Bei der Linie 3 haben wir die starke Drehung rechts, weil der Abstand zwischen 2 und 3 größer ist als jener zwischen 3 und 4.

Höchstwahrscheinlich gelten dieselben Verhältnisse für den Natriumdampf, wenigstens im grünen Spektralgebiet. Im roten und orangen Teil des Spektrums rührten die mit dem Fresnelschen Doppelprisma beobachteten positiven und negativen Drehungen wahrscheinlich von dicht gelagerten Gruppen von Linien mit Drehungen gleichen Vorzeichens her. Es wurde beobachtet, daß sich die leuchtenden Nadeln, die in die dunklen Banden eindrangen, fast ausnahmslos auf der einen oder der anderen Seite breiter Absorptionslinien fanden, die zweifellos unaufgelöste Gruppen feiner Linien waren. Angenommen, wir hätten eine Gruppe von einem Dutzend Linien, von denen die vier ersten die Polarisationsebene in derselben Richtung drehen, während bei den übrigen das Vorzeichen beim Übergange von einer Linie zur anderen wechselt. Offenbar wird, wenn das Spektroskop die Linien nicht auflöst, das Fresnelsche Prisma in der Nähe der ersten Linien, also auf der einen Seite der Gruppe, eine starke Drehung zeigen und auf der anderen Seite überhaupt keine Drehung; mit anderen Worten: wir haben scheinbar eine breite Linie, die nur auf der einen Seite ein Drehungsvermögen aufweist. Eben dies wurde bei den früheren Arbeiten mit Natrium beobachtet.

Untersuchung auf den Zeemaneffekt hin.

Da sich das selektive Drehungsvermögen des Dampfes in der Nachbarschaft von Absorptionslinien durch einen longitudinalen Zeemaneffekt erklären läßt, bot es Interesse, zu sehen, ob sich mit dem hohen Auflösungsvermögen, über das wir verfügten, irgendwelche Anzeichen dieses Effektes beobachten ließen.

Zu diesem Zwecke benutzten wir eine Anordnung, die der eine von uns bei einer ähnlichen Untersuchung über den Bromdampf angewandt hat.

Ein doppelter Zirkularanalysator (zwei Viertelwellenlängenplatten aus Glimmer, von denen die eine um 90° gegen die andere gedreht ist) wurde zwischen der Jodkugel und dem Analysator (Azimut 45° gegen die neutralen Linien der Platten) angeordnet. Auf diese Weise erhält man zwei Gesichtsfelder, die durch eine feine Linie getrennt sind, und von denen das eine rechtsläufigen Schwingungen entspricht, das andere linksläufigen.

Falls ein longitudinaler Zeemaneffekt vorhanden ist, muß die Absorptionslinie, die bei Abwesenheit des Magnetfeldes als eine ununterbrochene Linie durch beide Gesichtsfeldhälften hindurchläuft, sobald der Magnet erregt wird, in den beiden Gesichtsfeldhälften nach entgegengesetzten Richtungen verschoben werden. Wir waren indessen nicht imstande, eine Spur einer solchen Verschiebung bei irgendeiner der Jodlinien zu entdecken.

Da die Absorptionslinien 3 und 4 durch eine Strecke von ungefähr $^1/_{20}$ Å.-E. voneinander getrennt sind, wären wir sicherlich imstande gewesen, eine Verschiebung um 0,01 Å.-E. nachzuweisen.

Demnach müssen wir annehmen, daß der Zeemaneffekt, falls ein solcher vorhanden ist, kleiner ist als 0,01 Å.-E. bei einer Feldstärke von 20000 Gauß.

Wiederherstellung von Licht senkrecht zu den Kraftlinien.

Wenn man eine Natriumflamme in ein Magnetfeld und zwischen gekreuzte Nicols bringt, so wird, wie Cotton gezeigt hat, das in einer zu den Kraftlinien senkrechten Richtung hindurchgehende Licht in der Nachbarschaft der *D*-Linien wieder hergestellt, wenn die Ebenen der Nicols gegen die Kraftlinien um 45° geneigt sind. Dieselbe Erscheinung hat der eine von uns beim nichtleuchtenden Dampf metallischen Natriums beobachtet.

Voigt und Wiechert haben die spektrale Zusammensetzung dieses wiederhergestellten Lichtes mit hoher Dispersion untersucht und den Fall auf Grund des ausgeprägten Zeemaneffektes, den die Linien aufweisen, theoretisch behandelt.

Denselben Versuch hat Cotton am Joddampf und der eine von uns am Bromdampf angestellt und zwar mit einem stärkeren Felde, aber mit negativen Ergebnissen.

Hingegen haben wir eine sehr ausgesprochene Wiederherstellung von Licht erhalten, als wir die bei den früheren Versuchen benutzte Jodkugel anwandten, doch war der Effekt leider zu schwach, um eine Untersuchung mit dem Stufengitter zu gestatten. Bei Verwendung des Kraters des Kohlelichtbogens als Lichtquelle war das wieder hergestellte Licht ganz hell und hatte dieselbe smaragdgrüne Farbe wie bei den Versuchen in longitudinaler Richtung.

Vernichtung der Fluoreszenz durch das Magnetfeld.

Steubing[1]) hat eine Intensitätsverminderung der Fluoreszenz des Joddampfes in einem Magnetfelde beobachtet, die sich bis auf 30 v. H. belief. Wir haben den Versuch mit einem kräftigeren Felde wiederholt, und es ist uns gelungen, die Fluoreszenz fast vollkommen zu beseitigen.

Die Wirkung des Magnetfeldes, die in einer Verringerung der Intensität der Fluoreszenz besteht, wird deutlicher, wenn der Dampfdruck des Jods verringert wird.

Wir fanden, daß die für die Untersuchung der Erscheinung bestgeeignete Form der Röhre die in Fig. 5 dargestellte war.

Fig. 5.

Eine möglichst schlierenfreie dünnwandige Röhre von 8 mm äußerem Durchmesser wird am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Die Röhre wird hochgradig entluftet und zugeschmolzen, nachdem man vor dem Ausziehen zu einer Kapillare einen Jodkristall in die Röhre eingeführt hat. Beim Auspumpen von Jodröhren ist es wichtig, einen Teil der zur Pumpe führenden Röhren mit fester Kohlensäure zu kühlen, um ein Eindringen des Joddampfes in die Pumpe zu verhindern. Nach beendeter Entluftung und nach dem Abschmelzen der Röhre muß man das gekühlte Stück der Leitung von der Pumpe abschneiden, ehe das Jod verdampft.

Die Röhre wird in der in Fig. 5 angegebenen Weise zwischen den Polschuhen des Magnets montiert, und dann Bogenlicht oder Sonnenlicht mittels einer großen Linse auf ihre Achse konzentriert. Man beobachtet durch die Kugel hindurch, und es ist vorteilhaft, den unteren Teil mit schwarzem Lack anzustreichen, um einen dunklen Hintergrund zu schaffen. Die größte Wirkung erreicht man, wenn man den unteren Teil der Röhre in Eis auf 0° abkühlt. Unter diesen Versuchsbedingungen schätzten wir, daß sich die Intensitätsabnahme auf volle 90 v. H. belief, wenn das Feld 30000 Gauß betrug, und vermutlich würde bei einem Felde von 50000 Gauß die Fluoreszenz praktisch vernichtet werden. Bei einer Spannung, wie sie der Zimmertemperatur entspricht, ist die Intensitätsverringerung viel geringer, und bei 35 bis 40 Grad ist sie kaum merklich, trotzdem die Fluoreszenz bei Abwesenheit eines Magnetfeldes dann noch ziemlich hell bleibt.

Es zeigt sich keine augenfällige Erklärung für den Einfluß des Feldes, der sich durch die Verringerung und schließlich durch die praktische Vernichtung der Intensität geltend macht. Wir haben zahlreiche Versuche angestellt, um festzustellen, ob bei sehr niedrigen Drucken der Dampf aus dem Felde herausgetrieben wird, aber alle diese Versuche lieferten negative Ergebnisse. Sie stützten sich größtenteils auf das Prinzip, Jod durch Röhren von derselben Größe in kleine mit fester Kohlensäure gekühlte Kolben destillieren zu lassen, wobei eine Röhre durch ein starkes Magnetfeld hindurchging, während die andere völlig außerhalb des Feldes lag. Die Erscheinung mag eine Folge der Orientierung sein, aber wir erhielten keine Anzeichen hierfür, obgleich wir das Licht sowohl parallel zum Felde als auch senkrecht zu ihm durch die Kugel schickten und die Fluoreszenz ebenfalls auf diese Weise beobachteten.

Das Absorptionsspektrum weist, wie wir festgestellt haben, keine Veränderung als Folge des Feldes auf. Man darf aber nicht vergessen, daß unsere Beobachtungen bei einer Dampfdichte angestellt worden sind, die 30 bis 40 Grad entspricht, und bei diesem Druck die Intensitätsverringerung der Fluoreszenz fast unmerklich ist. Um die Absorption bei 0° oder selbst bei Zimmertemperatur zu beobachten, würde man mit einer größeren Kugel beobachten müssen, und das Feld würde infolgedessen weniger stark sein.

Schlußfolgerungen.

Die magnetischen Drehungen der Polarisationsebene in der Nähe von Absorptionsbanden lassen sich einstweilen in zwei Klassen teilen:

1. Anomale Drehungen, bei denen sich das Zeichen beim Durchgang durch die Bande ändert, wie sie Cotton bei gewissen Lösungen, und der eine von uns an einer festen Schicht eines Neodymsalzes beobachtet hat. Derartige Drehungen scheinen in solchen Fällen aufzutreten, in denen keine Änderung in der Lage der Absorptionsbanden vorliegt, sondern nur eine Änderung in den Geschwindigkeiten der rechtsläufig und der linksläufig zirkularen Schwingungen.

2. Drehungen, bei denen das Vorzeichen

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913.

auf entgegengesetzten Seiten der Absorptionsbande dasselbe ist, wie sie bei den D-Linien des Natriums und bei den Jodlinien auftreten. Derartige Drehungen erklären sich durch die Zerlegung der Linien in ein Zeemanduplett durch das Magnetfeld.

Es erscheint daher wahrscheinlich, daß beim Jod ein geringer Zeemaneffekt vorhanden ist, doch ist es zweifelhaft, ob er jemals wird nachgewiesen werden können, da er von der Größenordnung der Breite der Linien, vermutlich in Wirklichkeit noch viel kleiner ist.

Die Untersuchung der magnetischen Drehung des Natriumdampfes nach den in der vorliegenden Veröffentlichung skizzierten verbesserten Verfahren wird zweifelsohne weit befriedigendere Ergebnisse liefern, denn das Drehungsvermögen dieses Dampfes im Rot und im Orange ist sicherlich zehnmal so groß wie das des Joddampfes.

(Nach Korrekturbogen von Phil. Mag. **28**, 1009–1018, 1914 aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 22. Mai 1914.)

Über Raumladungswirkungen bei Strömen positiver Ionen im hohen Vakuum.

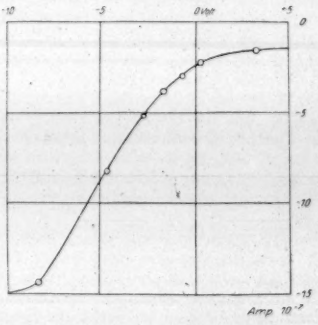
Von W. Schottky.

Schon von C. D. Child ist berechnet worden[1]), daß, um Ströme positiver Ionen, die mit geringen Anfangsgeschwindigkeiten aus einer Elektrode austreten, im vollkommenen Vakuum nach einer anderen, einige cm entfernten Elektrode gelangen zu lassen, unter Umständen nicht unbeträchtliche Potentialdifferenzen notwendig sind; bei einer Größenordnung von 10^{-6} Amp. würde die Potentialdifferenz über 10 Volt, bei 10^{-4} Amp. bereits über 200 Volt betragen müssen usw. Inzwischen ist von I. Langmuir und vom Verfasser (vgl. diese Zeitschr. **15**, 624, 1914; dort auch Literatur und Bezeichnungen) das Raumladungsproblem — darum handelt es sich hier — nach verschiedenen Richtungen hin diskutiert worden; beim Stromübergang von dünnen Drähten zu koaxialen Zylindern ist für beliebige Ionen von einerlei Art und einerlei Vorzeichen, die aus dem Draht austreten, das Annäherungsgesetz

$$I = \frac{2}{9}\sqrt{2\gamma}\,\frac{\Phi^{3/2}}{R} \qquad (1)$$

aufgestellt und für Elektronen im ganzen Bereich der beschleunigenden Potentiale innerhalb der erwarteten Grenzen bestätigt worden. Für positive Ionen liegt jedoch eine Prüfung der aus der Raumladungstheorie folgenden Gesetze bis jetzt noch nicht vor; war doch die Versuchsanordnung von Child zu anderen Zwecken ersonnen und zur direkten Verifizierung der dort mitgeteilten Rechnung nicht geeignet. Es sei mir daher gestattet, im folgenden über einen Versuch[1]) mit positiven Ionen zu berichten, der, wenn auch nicht unter ganz idealen Bedingungen angestellt, doch die angenäherte Geltung des angegebenen Gesetzes für die aus einem Glühdraht austretenden Ionen unzweifelhaft bestätigt.

Nach Gleichung (1) ist bei gegebenem Zylinderradius R und Potential Φ der übergehende Strom der Wurzel aus der spezifischen Ladung γ der übergehenden Ionen proportional, also nicht eben eine sehr empfindliche Funktion von γ. Da jedoch für die aus Glühdrähten austretenden positiven Ionen nach verschiedenen Messungen $\frac{\varepsilon}{\mu}$ über 10^4mal kleiner ist als für Elektronen, wird man schon bei Strömen, die 100mal kleiner sind als die zur Prüfung von (1) noch geeigneten Elektronenströme, d. h. bei Strömen $\sim 10^{-6}$ Amp. pro cm Glühdraht, eine deutlich ausgeprägte Raumladungswirkung zu erwarten haben. Ionenströme von 10^{-6} Amp./cm sind nun bei frischen Kohledrähten ohne weiteres zu erzielen; das abgebildete Diagramm zeigt einen Versuch, der mit einem Zylinder von 1,4 cm Radius und einem unpräparierten Kohledraht von 0,3 mm Durchmesser angestellt wurde.



Der Sättigungsstrom betrug hier etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. (Um erkennen zu lassen, daß der Effekt bei entgegengesetzter Strom- und Feldrichtung auftritt wie bei Elektronen, sind hier die für

1) Phys. Rev. **32**, 492, 1911.

1) Über die Versuchsanordnung näheres in der Annalenarbeit, **44**, Heft 15 oder 16, 1914. Der Versuch wurde in verschiedenen Fällen mit ähnlichem Ergebnis wiederholt.

Elektronen eingeführten Vorzeichen beibehalten.) Der Druck ($\sim 2\,\mu$) ist tief genug, um Störungen durch Zusammenstöße zu vermeiden; die Temperatur niedrig genug, um die der positiven Raumladung entgegenwirkende der gleichzeitig emittierten Elektronen ($s = 5 \cdot 10^{-8}$ Amp.) zurücktreten zu lassen. So zeigt denn die Kurve innerhalb der erwarteten Grenzen einen guten Anschluß an das $\Phi^{3/2}$-Gesetz. Daß der Null-Strom verhältnismäßig hoch ist, erklärt sich einerseits aus den noch vorhandenen negativen Elektronen, andererseits aus den z. T. großen Anfangsgeschwindigkeiten, die die Verfolgung der Kurve in das Bereich der verzögernden Potentiale erkennen läßt. Dieselben Gründe werden neben der Schwellen- und Verbreiterungskorrektur im ganzen Bereich unterhalb der Sättigung notwendig eine Potentialerniedrigung gegenüber Formel (1) bewirken; wenn also bei Geltung der Gleichung (1) $\frac{e}{m}$ (in elektromagnetischen Einheiten) nach der Formel:

$$\frac{e}{m} = 8{,}21 \cdot 10^{16} \frac{R^2 i^2}{V^3} \text{ (Volt-Amp.)}$$

zu berechnen wäre, können wir wegen der erwähnten Potentialerniedrigung mit Sicherheit nur schließen:

$$\frac{e}{m} < 8{,}21 \cdot 10^{16} \frac{(1{,}4 \cdot 1{,}44 \cdot 10^{-6})^2}{8{,}4^3} = 560.$$

(Benutzt ist die letzte Messung vor der Sättigung: 8,4 Volt, $1{,}44 \cdot 10^{-6}$ Amp. Eine anschließende Meßreihe ergab $\frac{e}{m}$ noch niedriger.)

Nach den Untersuchungen von O. W. Richardson[1]) ist für die positiven Ionen aus glühenden Kohledrähten $\frac{e}{m} \sim 350$; J. J. Thomson findet für Platin, wo die Ionen nach Richardson annähernd dieselbe Schwere haben, $\frac{e}{m} \sim 400$. Jedenfalls ist es also möglich, durch einfache Strom- und Spannungsmessung im guten Vakuum eine obere Grenze für die spezifische Ladung der positiven Träger zu berechnen; je größer der Zylinderradius und die benutzten Sättigungsströme, je kleiner die Zahl der gleichzeitig emittierten Elektronen ist, desto größer wird die Annäherung an den wahren Wert sein.

Unter Benutzung eines elektrochemischen Äquivalentgewichts finden wir aus der angegebenen Messung das Atomgewicht der positiven Ionen > 17 bei einwertiger, > 34 bei zweiwertiger Ladung. Sind zwei Arten von gleichnamigen Ionen mit den spezifischen Ladungen γ_1 und γ_2 vorhanden, die zu dem Strom i den Beitrag αi und βi liefern, so wird aus (2) der Mittelwert

$$\frac{\gamma_1 \gamma_2}{(\alpha \sqrt{\gamma_1} + \beta \sqrt{\gamma_2})^2}$$

berechnet.

Steglitz, den 16. Mai 1914.

(Eingegangen 19. Mai 1914.)

1) Phil. Mag. (6) **18**, September 1908.

Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem[1]). I.

Von P. Ehrenfest.

Die Fragestellung[2]). Die Untersuchungen von Boltzmann über die mechanisch-statistischen Wurzeln des II. Hauptsatzes und insbesondere seine Ableitung der Gleichung

$$\frac{\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \dots}{T} = k \delta \lg W \quad (1)$$

stützen sich auf eine bestimmte Festsetzung darüber, welche Gebiete des „Molekülphasenraums" („μ-Raums")[3]) als „a priori gleichwahrscheinlich" gelten sollen: Gebiete, denen im μ-Raum gleichgroße Volumina $\int d q_1 \dots d p_r$ entsprechen. Mit anderen Worten: Boltzmann belegt den (q, p)-Raum mit überall gleichem „Gewicht"[4])

$$G(q, p) = \text{const.} \quad (2)$$

Planck war bekanntlich der erste, der sich in seiner Strahlungstheorie zu einer allgemeineren $G(q, p)$-Wahl entschloß, um dem sonst unvermeidlichen Equipartitionstheorem zu entgehen. Die anschließende „Quantentheorie" führt solche freiere $G(q, p)$-Wahl in die verschiedensten Gebiete der statistischen Physik ein[5]). Insbesondere hat kürzlich Debye dem Planckschen Ansatz eine vielversprechende Verallgemeinerung gegeben[6]).

Mit der Boltzmannschen Voraussetzung (2) fällt zunächst auch die von Boltzmann ge-

1) Eine ausführlichere Darstellung soll demnächst in den Versl. d. Ak. v. Wetensch. Amsterd. erscheinen. Dort werden auch die Beweise, die hier nur angedeutet sind (siehe besonders § 3 und 4), vollständig gegeben.

2) Diese Frage haben wir schon in Math. Enc. IV, 29 (Statistische Mechanik), Fußnote 237a, formuliert. [Die dort erwähnte russische Publikation ist nicht erschienen.]

3) Der $2r$-dimensionale Molekülphasenraum heiße μ-Raum, im Gegensatz zum $2Nr$-dimensionalen Gasphasenraum (γ-Raum). Vgl. Math. Enc. IV, 29, § 9b und 12a.

4) Eine etwas andere Formulierung unserer Fragestellung unter Vermeidung des Begriffes „Gewichtsfunktion $G(q, p, a)$" siehe in § 8.

5) Vgl. § 6.

6) Vgl. § 6.

gebene Ableitung der Beziehung (1). Man hat aber — in Umkehrung des Boltzmannschen Gedankengangs — diese Beziehung (nach dem Vorgang von Planck und Einstein) als Postulat festgehalten: als „Boltzmannsches Prinzip". Indem man so in allen Fällen von vornherein

$$S = k \lg W \tag{3}$$

als die Entropie oder

$$F = E - kT \lg W \tag{4}$$

als die freie Energie ansieht, gelangt man unmittelbar zu bestimmten Ausdrücken, z. B. für die spezifische Wärme oder insbesondere auch für die Kräfte, die das System „in Richtung der Parameter a_1, a_2 ..." ausübt.

$$A_1 = -\frac{\partial F(T,a)}{\partial a_1}. \tag{5}$$

Dieses überaus elegante und fruchtbare Verfahren[1]) drängt zu einer Frage, die, soviel ich weiß, noch nicht behandelt worden ist[2]): Sobald wir eine bestimmte Festsetzung über die Gewichtsfunktion im Molekülphasenraum getroffen haben, ist die entsprechende „wahrscheinlichste" Zustandsverteilung der Moleküle des betrachteten Körpers in ihrer Abhängigkeit von seiner Totalenergie E und den Parametern a_1, a_2 ... vollständig determiniert; damit aber auch die Summe der Kräfte, die die Moleküle in der Richtung z. B. des Parameters a_1 ausüben (siehe Gleichung (11)). Das gibt also eine direkte „dynamische" Festlegung der Kraft A_1. Unsere Frage lautet:

Für welche Klasse von Gewichtsfunktionen fällt der direkt „dynamisch" berechnete Wert von $A_1, A_2 \ldots$ mit dem aus (3), (4) „quasi-thermodynamisch" berechneten Wert (5) zusammen?

Ich habe hier die Formulierung meiner Frage an die jetzt üblich gewordene Darstellungsweise angepaßt, die eben die Gleichung (1) als Postulat an die Spitze stellt. Ihr eigentlicher Kern aber tritt deutlicher in der folgenden Formulierung hervor, die der ursprünglichen Boltzmannschen Darstellungsweise entspricht[3]):

Bei welchen Gewichtsfunktionen $G(q,p;a_1,a_2)$ im Molekülphasenraum besitzt der für die „wahrscheinlichsten" Zustandsverteilungen berechnete Ausdruck

$$\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \ldots \tag{6}$$

a) überhaupt integrierende Faktoren,

b) unter ihnen einen solchen, der sich bei „Koppelung" zweier Systeme wie T^{-1} verhält.

Die Aufsuchung der allgemeinsten $G(q,p,a)$ dieser Art bietet Schwierigkeiten, die ich nicht zu überwinden vermochte; insbesondere auch wegen der verlangten Eigenschaft (b).

Wohl aber entwickle ich im folgenden

1. Für die $G(q,p,a)$ dieser Art eine hinreichend notwendige Relation: die „δG-Bedingung" (§ 3 Ende), die, wie mir scheint, für alle künftigen Verallgemeinerungen des Planckschen Energiestufenansatzes bindend und eben dadurch führend bleiben muß.

2. Stelle ich an Hand dieser „δG-Bedingung" eine sehr ausgedehnte, explicit angebbare Klasse von $G(q,p,a)$ auf, welche die Debyesche und damit auch die Plancksche Gewichtswahl als Spezialfall umfassend, in der Tat den Forderungen (a), (b) genügt.

In der vorliegenden Note beschränke ich mich auf solche stationäre Zustandsverteilungen, die sich durch Einführung einer passenden $G(q,p,a)$ als „wahrscheinlichste" Verteilungen charakterisieren lassen. — In einer folgenden Note will ich zeigen, daß gewisse stationäre Zustandsverteilungen, mit denen man jetzt arbeitet, sich nicht mehr als solche „wahrscheinlichste" Verteilungen darstellen lassen, und will ihr Verhältnis zum Boltzmannschen Prinzip einerseits und zum II. Hauptsatz anderseits diskutieren.

§ 1. Annahmen und Festsetzungen. Dynamische Berechnung der „zugeführten Wärme" δQ. — N gleiche Moleküle von r Freiheitsgraden. Zustandsverteilung: Verteilung der N Molekülphasenpunkte über den $2r$-dimensionalen μ-Raum $(q_1 \ldots q_r; p_1 \ldots p_r)$. Die Energie des „Gases" sei gleich der Summe der Energien der einzelnen Moleküle[1]). Die potentielle Energie eines Moleküls hänge außer von $q_1 \ldots q_r$ auch noch von zwei „langsam veränderlichen Parametern a_1, a_2" ab:

$$\chi(q_1 \ldots q_r; a_1, a_2), \tag{7}$$

und dadurch auch die volle Energie eines Moleküls

$$\varepsilon(q_1 \ldots q_r; p_1 \ldots p_r; a_1, a_2). \tag{8}$$

Kraft eines Moleküls in Richtung a_1:

$$-\frac{\partial \chi}{\partial a_1} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}. \tag{9}$$

1) Das Schema dieses Verfahrens findet man z. B. bei M. Planck, Vorles. über Wärmestrahl., II. Aufl., § 129 bis 132, 1913. In etwas anderer Form bei P. Debye, Zustandsgl. u. Quantenhypothese (Wolfskehlvorträge 1913), § 2.

2) In einem speziellen Falle habe ich sie an folgender Stelle behandelt: P. Ehrenfest, Welche Züge der Lichtquantenhypothese ..., Ann. d. Phys. **36**, 91, § 5, 1911.

3) Das ist auch im wesentlichen die Formulierung, in welcher wir die Frage schon in Math. Enc. IV. 29, Fußnote 237a, aufstellten.

1) Diese lästige Beschränkung — vgl. Math. Enc. IV. 29, § 12c und Fußnote 38 — ist nicht ohne Weitläufigkeit zu umgehen.

Annahme [A]: Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 gibt es zu jedem gegebenen Werte der Totalenergie E des Gases eine, und nur eine stationäre Zustandsverteilung des Gases:

$$f(q_1 \dots p_r, a_1, a_2, E). \quad (10)$$

Totale Kraft A_1 des Gases in Richtung a_1 wegen Stationärität von (10) nach (9) gleich:

$$A_1(E, a_1, a_2) = -\int d\tau \cdot f(q, p;\ E, a) \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}, \quad (11)$$

wo

$$d\tau = dq_1 \dots dp_r, \quad (12)$$

und Integration über unendlichen μ-Raum. Unendlich langsamer Übergang

$$a_1, a_2, E \to a_1 + \delta a_1,\ a_2 + \delta a_2,\ E + \delta E, \quad (13)$$

Arbeitsabgabe des Gases nach außen:

$$A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 = -\int d\tau f \delta \varepsilon, \quad (14)$$

wo

$$\delta \varepsilon(q, p, a) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2} \delta a_2. \quad (15)$$

Definition der „zugeführten Wärme"

$$\delta Q = \delta E - \int d\tau f \delta \varepsilon. \quad (16)$$

Wegen

$$E = \int d\tau f \varepsilon, \quad (17)$$

$$\delta E = \int d\tau \varepsilon \delta f + \int d\tau f \delta \varepsilon, \quad (18)$$

wo

$$\delta f(q, p, E, a) = \frac{\partial f}{\partial E} \delta E + \frac{\partial f}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial f}{\partial a_2} \delta a_2. \quad (19)$$

Gibt (18) in (16) eingesetzt auch:

$$\underline{\delta Q = \int d\tau \varepsilon \delta f.} \quad (20)$$

§ 2. Umformung von δQ für den Fall, daß die stationäre Zustandsverteilung $f(q, p; E, a_1, a_2)$ sich als „wahrscheinlichste" Verteilung charakterisieren läßt, die bei gegebenen E, a_1, a_2 zu einer bestimmten Gewichtsfunktion $G(q, p, a_1, a_2)$ gehört. Die „δG-Bedingung". Die Frage, für welche $f(q, p, E, a_1, a_2)$ die Größe δQ überhaupt integrierende Multiplikatoren besitzt, läßt sich einigermaßen noch allgemein behandeln. Aber die daran anschließende Forderung — daß unter ihnen einer vorkommt, der sich bei der Koppelung zweier Systeme wie T^{-1} verhält — gewinnt eine greifbare Form nur erst dann, wenn man die betrachteten $f(q, p, E, a_1, a_2)$ in der einen oder anderen Weise beschränkt.

Sei — in Verallgemeinerung[1]) der Annahme von Boltzmann —

$$G(q_1 \dots p_r;\ a_1,\ a_2)\, dq_1 \dots dp_r \quad (21)$$

die „Wahrscheinlichkeit a priori" dafür, daß die Phase eines individuellen von unseren N Molekülen im Element $dq_1 \dots dp_r$ des μ-Raums liegt, wobei die „Gewichtsfunktion" der Forderung

$$\int d\tau\, G = 1 \quad (22)^1)$$

genüge — das Integral über den unendlichen μ-Raum erstreckt. Die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Verteilung

$$\varphi(q_1 \dots p_r)\, d\tau \quad (23)$$

ist dann

$$W = \Pi(G\, d\tau)^{\varphi\, d\tau} \frac{N!}{\Pi(\varphi\, d\tau)!}, \quad (24)$$

und mit üblicher Annäherung:

$$\lg W = C + \int d\tau\, \varphi \left[\lg \frac{G}{\varphi} + 1\right], \quad (25)$$

wo C unabhängig von a_1, a_2 und von der Wahl des $\varphi(q, p)$. Die „wahrscheinlichste" Verteilung bei Nebenbedingungen

$$\int d\tau\, \varphi = N, \quad (26)$$

$$\int d\tau\, \varepsilon \varphi = E \quad (27)$$

ist dann:

$$f = N \frac{e^{-\mu \varepsilon} G}{\int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon} G}. \quad (28)$$

Der in (28) verbleibende Parameter μ — eingeführt als Lagrangescher Multiplikator der Nebenbedingung (27) — wird durch diese Nebenbedingung, d. h. durch

$$N \frac{\int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon} G \varepsilon}{\int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon} G} = E \quad (29)$$

als bestimmte Funktion von E, a_1, a_2 festgelegt

$$\mu = \mu(E, a_1, a_2). \quad (30)$$

Annahme [B]. Die stationäre Verteilung $f(q, p, E, a)$, von der die Annahme [A] spricht, sei im obigen Sinne zugleich als „wahrscheinlichste" charakterisierbar, sei also von der Form (28).

In diesem Falle läßt sich die Gleichung (20) nach kurzer Zwischenrechnung auf die Form bringen

$$\underline{\mu \delta Q = \delta(\mu E + N \lg Z) - \frac{N}{Z} \int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon} \delta G,} \quad (31)$$

wo

$$Z(a_1, a_2, E) = \int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon} G \quad (32)$$

und

$$\delta G(q, p, a) = \frac{\partial G}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial G}{\partial a_2} \delta a_2. \quad (33)$$

Andererseits wird $\lg W$, falls man in (25) die Verteilung (28) einsetzt, zu folgender Funktion von E, a_1, a_2:

1) Schon die Plancksche Energiestufenhypothese führt Gewichtsfunktionen ein, die von Parametern a abhängen: z. B. von der Härte der Resonatoren oder der Eigenschwingungen eines elastischen Körpers. Vgl. § 8 u. 6.

1) Vgl. dazu § 5.

$$\lg W = \mu E + N \lg Z + C', \qquad (34)$$

wo C' unabhängig von a_1, a_2, E. Somit ist hier:

$$\delta \lg W = \delta(\mu E + N \lg Z). \qquad (35)$$

Der Vergleich von (31) und (35) zeigt also, daß:

$$\mu \delta Q - \delta \lg W = \frac{N}{Z} \int d\tau \, e^{-\mu \varepsilon} \delta G. \qquad (35a)$$

An Beispielen kann man zeigen, daß die rechte Seite nicht immer gleich Null ist[1]).

Die hinreichende und notwendige Bedingung[2]) dafür, daß im Sinne des Boltzmannschen Theorems die rechte Seite von (35a) bei beliebigen Werten von μ und a gleich Null sei, ist: Das Integral von δG, erstreckt über die zwischen zwei beliebigen Energieflächen gelegene μ-Raum-Schale, verschwindet, d. h.

$$\int_{\varepsilon(q,p,a)=B}^{\varepsilon(q,p,a)=A} d\tau \, \delta G = 0. \quad [\text{„}\delta G\text{-Bedingung“.}]$$

§ 4. Ein geometrischer Hilfssatz. Sei $\Phi(x_1 \dots x_n; a_1, a_2)$ eine zunächst noch beliebige Funktion der Größen $x_1 \dots x_n$, a_1, a_2. Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 bestimmt die Gleichung

$$\Phi(x_1 \dots x_n; a_1, a_2) = \Phi(x_{10} \dots x_{n0}; a_1, a_2) \qquad (36)$$

im n-dimensionalen $x_1 \dots x_n$-Raume eine $(n-1)$ dimensionale „Φ-Fläche“, die durch den willkürlich gewählten Punkt $(x_{10} \dots x_{n0})$ geht. Sei nun $\Phi(x, a)$ so beschaffen, daß jene Φ-Fläche für jedes endliche Wertesystem $x_{10} \dots x_{n0}, a_1, a_2$ ganz im Endlichen verläuft und geschlossen ein n-dimensionales Volumen $i(x_{10} \dots x_{n0}; a_1, a_2)$ umspannt. Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 wird so jedem Punkte $x_1 \dots x_n$ des Raumes eine Zahl

$$i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2) \qquad (37)$$

zugeordnet, die das Volumen angibt, das die durch den Punkt $(x_1 \dots x_n)$ gehende Φ-Fläche umschließt. Diese „Volumzahl von $x_1 \dots x_n$“ erleidet eine Veränderung

$$\delta i = \frac{\partial i}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial i}{\partial a_2} \delta a_2, \qquad (38)$$

wenn man bei festgehaltenem $x_1 \dots x_n$ die Parameter a_1, a_2 — und damit die Gestalt der Φ-Flächen! — verändert. Sei Γ eine „reine Funktion von i“, d. h. eine solche Funktion von $x_1 \dots x_n$, a_1, a_2, daß sie diese Größen ausschließlich in der Verbindung $i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2)$ enthält:

$$\Gamma = \Gamma[i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2)], \qquad (39)$$

und sei also

$$\delta \Gamma = \frac{d\Gamma}{di} \delta i, \qquad (40)$$

die Veränderung, welche Γ in einem festgehaltenen Punkte $x_1 \dots x_n$ bei Änderung der Parameter a_1, a_2 erfährt. Es läßt sich dann beweisen:

$$\text{Theorem:} \quad \int_{\Phi=A}^{\Phi=B} \cdots \int dx_1 \dots dx_n \, \delta \Gamma = 0, \qquad (41)$$

wo die Integration über die „Raumschale“ erstreckt ist, die zwischen den zwei beliebig herausgegriffenen Φ-Flächen liegt:

$$\Phi(x, a) = A, \quad \Phi(x, a) = B. \qquad (42)$$

§ 4. Eine Klasse von Gewichtsfunktionen: $G(q, p, a) = \Gamma(i)$, bei denen für die zugehörige „wahrscheinlichste“ Verteilung die Relation $\mu \delta Q = \delta \lg W$ gültig ist. Die Analogie zwischen μ und T^{-1}. Bezeichne bei gegebenen Werten von a_1, a_2 die Größe

$$i(q_1 \dots p_r; a_1, a_2) \qquad (43)$$

das $2r$-dimensionale Volumen, das im μ-Raum von der durch den Punkt $q_1 \dots p_r$ gehenden Hyperfläche

$$\varepsilon(q_1 \dots p_r; a_1, a_2) = \text{const} \qquad (44)$$

umschlossen wird[1]). Wir betrachten nun in Verallgemeinerung der Ansätze von Planck[2]) und Debye[3]) speziell solche Gewichtsfunktionen $G(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$, welche die Größen $q_1 \dots p_r$, a_1, a_2 ausschließlich in der Verbindung $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ enthalten:

$$\text{Annahme [C]:} \quad G(q, p, a) = \Gamma(i). \qquad (45)$$

In diesem Falle wird — das läßt sich aus dem Theorem (41) ableiten — das in der rechten Seite von (35a) auftretende Integral gleich Null:

$$\int d\tau \, e^{-\mu \varepsilon} \delta G = 0, \qquad (46)$$

1) Vgl. § 7, Fußnote.

2) Daß die δG-Bedingung hinreichend ist, sieht man unmittelbar. Um ihre Notwendigkeit zu beweisen, bedarf man des folgenden Hilfssatzes: Soll

$$\int_0^\infty dx \, e^{-\mu x} \Phi(x, a) = 0$$

sein für alle Werte von μ und a, so muß sein:

$$\Phi(x, a) = 0.$$

1) Auch im $2Nr$-dimensionalen Gasphasenraum (γ-Raum) läßt sich die analoge Größe definieren: Das $2Nr$ dimensionale Volumen, das im γ-Raum von der durch einen gegebenen γ-Punkt gehenden Hyperfläche konstanter Totalenergie E umschlossen wird. Von dieser Funktion $V(q_1 \dots p_r N, a)$ haben Gebrauch gemacht: Gibbs, Statist. Mechanik, Kap. VIII; A. Einstein, Ann. d. Phys. **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903; **14**, 359, 1904; P. Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 225 und 834, 1910; Math. Ann. **74**, 153, 1913; L. S. Ornstein, Arch. Néerland. 1911, S. 159. — Die Funktion $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ im μ-Raum spielt eine Rolle bei Planck, Theorie d. Wärmestrahl., I. Aufl. (1906), § 150 Ende und P. Debye, Wolfskehlvortrag, § 3.

2) l. c.

3) l. c.

und somit wirklich

$$\mu\,\delta Q = \delta \lg W . \qquad (47)$$

$\mu(E, a)$ besitzt folgende Analogien zum Reziproken der absoluten Temperatur $T(E, a_1, a_2)$ eines warmen Körpers:

(I.) $\mu(E, a)$ ist — siehe Gleichung (47) — einer der (unendlich vielen) integrierenden Multiplikatoren von

$$\delta Q = \delta E + A_1\,\delta a_1 + A_2\,\delta a_2 . \qquad (48)$$

(II.) Betrachtet man zwei Körper K' und K'':

$$\left.\begin{array}{l} K' \to N' \text{ Moleküle; } q_1' \ldots p_r',\ a_1',\ a_2'; \\ \qquad\qquad \varepsilon'(q', p', a');\ G'(q', p', a'), \\ K'' \to N'' \text{ Moleküle; } q_1'' \ldots p_r'';\ a_1'',\ a_2''; \\ \qquad\qquad \varepsilon''(q'', p'', a'');\ G''(q'', p'', a''), \end{array}\right| \qquad (49)$$

und sucht die „wahrscheinlichste" unter den Zustandsverteilungen beider Körper, die mit einem gegebenen Wert der Energiesumme beider Körper

$$\int d\tau'\,\varphi'\,\varepsilon' + \int d\tau''\,\varepsilon''\,\varphi'' = \overset{\bullet}{E} \qquad (50)$$

verträglich sind, so ist der Parameter μ in der Zustandsverteilung beider Körper gleich groß:

$$\mu'(E', a') = \mu''(E'', a'') \qquad (51)$$

(nämlich gleich dem Multiplikator der einen Energie-Nebenbedingung (50)).

§ 5. Die Festsetzung $\int d\tau\, G = 1$, insbesondere im Falle $G(q, p, a) = \Gamma(i)$[1]. Soll $G\,d\tau$ eine „Wahrscheinlichkeit" bedeuten, so muß man die Festsetzung

$$\int d\tau\, G = 1 \qquad (52)$$

treffen. Insbesondere wird man diese Festsetzung nicht ohne weiteres ignorieren können, wenn man durch sehr allgemeine Erwägungen aus der Additivität der Entropie einerseits und der Größe $\lg W$ andererseits die Beziehung erweisen will:

$$S = k \lg W . \qquad (53)$$

Auch gegenüber der Forderung (52) besitzen nun die Gewichtsfunktionen $G(q, p, a) = \Gamma(i)$ eine bemerkenswerte Sonderstellung. Während nämlich für irgendeine Funktion $g(q, p, a)$ der Wert des über den unendlichen μ-Raum erstreckten Integrals

$$\int d\tau\, g(q, p, a) = I(a_1, a_2) \qquad (54)$$

sich im allgemeinen mit a_1, a_2 verändert, ist in dem speziellen Fall, wo $g(q, p, a)$ die Größen q, p, a ausschließlich in der Verbindung $i(q, p, a)$ enthält,

$$\int d\tau\, \gamma(i) = \int_0^\infty di\, \gamma(i) = I_0 \qquad (55)$$

eine von a_1, a_2 unabhängige Zahl. Nun kann man natürlich immer die Forderung (52) durch die Gewichtswahl

$$G(q, p, a) = g(q, p, a) \cdot [I(a_1, a_2)]^{-1}, \qquad (56)$$

$$\Gamma(i) = \gamma(i) \cdot [I_0]^{-1}, \qquad (57)$$

befriedigen; dabei aber zeigt sich sofort, daß im Falle (54), (56) die Weglassung bzw. Einführung des variablen Faktors $[I(a_1, a_2)]^{-1}$ für die Erfüllung der Gleichung $\mu\,\delta Q = \delta \lg W$ von entscheidender Bedeutung sein kann, während im Falle (55), (57) die Weglassung oder Einführung des konstanten Faktors $[I_0]^{-1}$ für die Erfüllung jener Gleichung bedeutungslos ist. Man hat nämlich folgendes zu beachten: Die Multiplikation der Größe $G(q, p, a)$ mit einem Faktor $\lambda(a_1, a_2)$ läßt nach Gleichung (28), (29) und (20) den Wert von f, μ und schließlich von $\mu\,\delta Q$ völlig ungeändert; die Größe $\delta \lg W$ hingegen erhält dabei nach (24), (25) das Zusatzglied

$$N\,\delta \lg \lambda(a_1, a_2),$$

daß nur dann $= 0$ wird, falls λ mit a_1, a_2 nicht wirklich verändert.

Bemerkung. In diesem Paragraphen wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Integrale (54) bzw. (55) endliche Werte liefern, trotzdem sie über den unendlichen μ-Raum erstreckt sind. Vgl. aber § 6, Ende.

§ 6. Die in der Literatur behandelten Gewichtsansätze sind Spezialfälle der Klasse $G(q, p, a) = \Gamma(i)$.

1. Die Boltzmannsche Gewichtswahl: Gleichung (2). — Spezialisierung: $\Gamma(i)$ auch noch von i unabhängig.

2. Der Plancksche Ansatz für Resonatoren mit einem Freiheitsgrad. Spezialisierungen:

a) $r = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\alpha^2 q^2 + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i) =$ $\left\{\begin{array}{l} 1 \text{ für } i(q, p, a) = 0,\ h,\ 2h,\ 3h \ldots \text{[1]} \\ 0 \text{ für alle anderen Werte von } i(q, p, a). \end{array}\right.$

3. Eine von mir behandelte Verallgemeinerung des Planckschen Ansatzes[2]). Spezialisierungen:

a) $r = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\alpha^2 q^2 + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i) =$ beliebige Funktion $\gamma\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)$, wo

$$\nu = \frac{\alpha\beta}{2\pi} .$$

1) Vgl. § 8, wie diese Festsetzung umgangen werden kann.

1) Planck, l. c. Der Ansatz: $i = \frac{h}{2}, 3\frac{h}{2}, 5\frac{h}{2} \ldots$ liefert „Nullpunktsenergie" $\frac{h\nu}{2}$.

2) P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 98, 1911.

4. Die Debyesche Verallgemeinerung des Planckschen Ansatzes[1]). Spezialisierungen:

a) $\gamma = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\chi(q, a) + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i)$ wie bei Planck.

5. Die von Lorentz vorgeschlagene Übertragung des Quantenansatzes auf rotierende Dipole[2]).

Bemerkung: In allen diesen Fällen divergieren übrigens die Integrale $\int_0^\infty di\, \Gamma(i)$.

§ 7. Ist $G(q, p, a) = \Gamma(i)$ auch schon die allgemeinste Klasse von Gewichtsfunktionen, für welche die Relation $\mu\, \delta Q = \delta \lg W$ bestehen bleibt? — Sie ist es jedenfalls unter denjenigen $G(q, p, a)$, die (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$ enthalten. Um diese letztere Behauptung zu beweisen, hat man vor allem zu beachten, daß $i(q, p, a)$ längs den ε-Flächen konstant bleibt, also jede längs denselben Flächen konstant bleibende $G(q, p, a)$ auf die Form $K(i, a)$ gebracht werden kann. Soll dann das Integral auf der rechten Seite von (35a) verschwinden, so muß $K(i, a)$ die Bedingung erfüllen

$$\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon(i,a)}\left(\frac{\partial K}{\partial i}\delta i + \frac{\partial K}{\partial a_1}\delta a_1 + \frac{\partial K}{\partial a_2}\delta a_2\right) = 0 \qquad (58)$$

für alle Werte von μ, a_1, a_2, δa_1, δa_2. Unter Heranziehung des Theorems von § 3 beweist man dann, daß $\frac{\partial K}{\partial a_1} = \frac{\partial K}{\partial a_2} = 0$ sein muß, also $K(i, a)$ die Gestalt $\Gamma(i)$ hat.

Bemerkung: Für „Moleküle" von nur einem Freiheitsgrad wird man die Annahme, $G(q, p, a)$ enthalte (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$ ohne weiteres zugeben[3]). Für mehr als einen Freiheitsgrad führt sie hingegen schon im Falle von Resonatoren auf Schwierigkeiten, die H. A. Lorentz hervorgehoben hat[1]). Ich hoffe auf diesen Punkt noch zurückzukommen.

§ 8. Formulierung unserer Frage ohne Heranziehung des Begriffes einer Gewichtsfunktion $G(q, p, a)$. — Der Beweis, den Boltzmann von der Gleichung (1) gab, stützt sich auf eine bestimmte Festsetzung

a) darüber, welche Gebiete des Gasphasenraumes („γ-Raum") einem gegebenen makroskopischen Zustand des warmen Körpers gegenüber gestellt werden sollen;

b) darüber, daß innerhalb dieser Gebiete alle Elemente gleich großen Volumens $\int dq_1 \cdots dp_N$ für die statistischen Rechnungen als gleichberechtigt gelten sollen;

c) daß die relative „Wahrscheinlichkeit" zweier makroskopischer Zustände durch den Quotienten des Volumens derjenigen beiden γ-Gebiete gemessen wird, die unter a) den beiden makroskopischen Zuständen gegenübergestellt werden.

Die von Planck eingeführte Neuerung läßt sich dann so formulieren: Durch seine Energiestufenhypothese hebt Planck inmitten derjenigen γ-Gebiete, die Boltzmann einem gegebenen makroskopischen Zustand gegenüberstellt, gewisse unendlich schmale Teilgebiete als „erlaubt" heraus, während er den Rest „verbietet". Und diese erlaubten Gebiete verändern — das ist für uns besonders wichtig — ihre Form und Lage im Phasenraum, sobald man durch Änderung gewisser „äußerer" Parameter $a_1, a_2 \ldots$ die Härte oder Trägheit des Systems verändert[2]). Geht man nun an Hand dieser Bemerkung die Ableitung durch, die Boltzmann von der Gl. (1) gegeben hat oder auch ihre modifizierten Darstellungen bei Gibbs, Einstein und anderen, so sieht man sofort, daß einige beim Beweis benutzte Transformationen nun nicht mehr ohne weiteres durchführbar sind: die dort verwendeten Integrationsbereiche haben neue, von $a_1\, a_2 \ldots$ abhängige Einschränkungen erhalten. Aber nicht nur die Ableitung der Gl. (1) stößt auf Schwierigkeiten; die Gleichung selbst erweist sich als nur mehr bedingt gültig: Nicht bei jeder beliebigen Art der Heraushebung von

1) P. Debye, l. c.

2) H. A. Lorentz, Solvay-Congrès 1911, Rapports S. 447. — Vgl. auch P. Ehrenfest, Spez. Wärme zweiatomiger Gase, Verh. phys. Ges. **15**, 451, 1913; Über ein Theorem von Boltzmann und seine Beziehung zur Quantentheorie, Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 586, 1913.

3) Belegt man also zum Beispiel die (q, p)-Ebene des Planckschen Resonators mit dem Gewichte

$$G(q, p, a) = \frac{e^{-\varepsilon(q,p,a)}}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int dq\, dp\, e^{-\varepsilon(q,p,a)}},$$

wo $\varepsilon(q, p, a) = \frac{\alpha^2}{2}q^2 + \frac{\beta^2}{2}p^2$ [diese $G(q, p, a)$ erfüllt Gleichung (52), enthält (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$, ist aber nicht von der Form $\Gamma(i)$, wo $i = \frac{2\pi}{\alpha\beta}\varepsilon$], so ist für dieses $G(q, p, a)$ die rechte Seite der Gl. (35a) von Null verschieden.

1) H. A. Lorentz, Over de theorie der energie-elementen. Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Febr. 1912.

2) Beispiel: Falls man durch Volumverkleinerung die Frequenzen der Hauptschwingungen eines Spiegelwürfels oder eines Born-Debyeschen Molekül-Gitter-Würfels verändert, deformieren sich die Planckschen Ellipsen in der entsprechenden q, p-Ebene. Entsprechend deformieren sich die „erlaubten" Teilgebiete im $2N$-dimensionalen Phasenraum, dessen Punkte den Totalzustand von N solcher Hauptschwingungen abbilden.

„erlaubten" Teilgebieten bleibt die Gleichung (1) bestehen, sondern nur dann, wenn diese Heraushebung gewissen Beschränkungen unterworfen ist. (Diese sind bei Planck und Debye erfüllt.) — Der Anschluß an unsere frühere Behandlungsweise wird durch folgende Bemerkungen hergestellt:

1. Die „Gewichtsfunktion" $G(q, p, a)\,d\tau$ mißt den erlaubten Teil des Phasenelements $d\tau$ im μ-Raum.

2. Dementsprechend mißt die Größe (24) den „erlaubten" Teil des zur Zustandsverteilung φ gehörigen „γ-Zell-Sternes" (vgl. Math. Enc. IV, 29, § 12b).

3. Da unter allen Zustandsverteilungen φ, die mit gegebener Totalenergie E verträglich sind, die „wahrscheinlichste" Verteilung (28) einen erdrückend großen Wert für (24) auffliefert, so darf man — mit einer bisher immer akzeptierten Vernachlässigung — behaupten: Der „erlaubte" Teil des γ-Volumens aller Gasphasenpunkte, welche mit gegebener Totalenergie E des Gases verträglich sind, wird gemessen durch die Größe (24), falls man in sie statt φ die entsprechende „wahrscheinlichste" Verteilung (28) einsetzt. So rechtfertigt sich die rechte Seite von (34) als Maß für den Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit".

Leiden, Mai 1914.

(Eingegangen 18. Mai 1914.)

Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte.

Berichtigung von Hermann Zahn.

Unter obigem Titel habe ich in dieser Zeitschrift[1]) auf eine Schwierigkeit hingewiesen, die der unitarischen Elektronentheorie aus dem Umstande erwächst, daß in vielen Metallen die Vorzeichen des Halleffekts und des Nernstschen thermomagnetischen Effekts nicht korrespondieren. Dabei ist mir bei Besprechung der Gansschen Theorie ein Irrtum untergelaufen, den ich nachstehend berichtigen möchte. Die für den Koeffizienten des Nernsteffekts von mir berechnete Formel

$$Q = \frac{1}{8}\sigma_0 R_0 \frac{\alpha}{3e}(18 + b - b^2)$$

ist nämlich unrichtig, womit die Schlüsse über die Größe b und die damit verknüpfte Gruppierung der Metalle entfallen. Die weiteren Betrachtungen der Arbeit hängen damit nicht zusammen und bleiben von dem Versehen unberührt.

Da ich in meiner Notiz die Beziehung für Q ohne Ableitung angegeben habe, so möchte ich hier kurz auf die Bedingungen bzw. Vereinfachungen hinweisen, unter denen sich Q aus den Gansschen Formeln ergibt. Die vier Ausgangsgleichungen[1]) (43) bis (44′) von Herrn Gans stellen für einen Leiter, der sich in einem Magnetfelde befindet, Beziehungen zwischen den Größen $\mathfrak{j}_x$, $\mathfrak{j}_y$, W_x, W_y, $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\frac{\partial T}{\partial x}$, $\frac{\partial T}{\partial y}$ dar, wo $\mathfrak{j}$ und W die elektrische und Wärmeströmung messen, $\mathfrak{E}$ und $\frac{\partial T}{\partial x}$, $\frac{\partial T}{\partial y}$ das Potential- und Temperaturgefälle. Die Versuchsanordnung ist so gedacht, daß ohne Feld nur Vorgänge in der Richtung der X-Achse stattfinden; $\mathfrak{j}_y$, W_y, $\mathfrak{E}_y$, $\frac{\partial T}{\partial y}$ charakterisieren die im Magnetfelde auftretenden galvanomagnetischen und thermomagnetischen Transversaleffekte. Da erfahrungsgemäß auch Longitudinaleffekte auftreten, besitzen $\mathfrak{j}_x$, W_x, $\mathfrak{E}_x$, $\frac{\partial T}{\partial x}$ bei Vorhandensein eines Feldes andere Werte als ohne ein solches.

Herr Gans berechnet für den Fall, daß kein longitudinales Temperaturgefälle besteht, die Koeffizienten des Hall- und Ettingshausen-effekts unter der vereinfachenden Annahme, daß der der Platte etwa zu Meßzwecken entnommene transversale Hallstrom beliebig klein gemacht wird, so daß $\mathfrak{j}_y = 0$ gesetzt werden kann; ferner wird der transversale Wärmestrom $W_y = 0$ gesetzt. Gegen diese Vereinfachungen bestehen jedenfalls Bedenken prinzipieller Natur. Zunächst ist die Annahme $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, die z. B. auch Drude macht, unzutreffend, da im Felde ein longitudinales Temperaturgefälle entsteht, auch wenn vorher kein solches bestand; es ist indessen so klein, daß es mit Sicherheit nur bei Wismut nachgewiesen ist. Gegen die Festsetzung, daß $\mathfrak{j}_y = 0$ sein soll, kann nichts eingewendet werden, denn abgesehen von dem Umstande, daß man es in der Hand hat, $\mathfrak{E}_y$ elektrometrisch oder durch Kompensation zu messen, kann man in den üblichen Versuchsanordnungen zur Messung des Halleffekts jedes Galvanometer in Anbetracht des kleinen Plattenwiderstandes als reinen Spannungsmesser betrachten. Den tatsächlichen Verhältnissen am wenigsten entsprechend ist die Vereinfachung $W_y = 0$. Denn wenn auch der Ettingshauseneffekt sich theoretisch als ein transversales Temperaturgefälle

1) Diese Zeitschr. **14**, 926, 1913.

1) Ann. d. Phys. **20**, 306, 1906.

ohne Wärmestrom darstellt, so ist dies praktisch nicht der Fall. Die Wärmeableitung an dem höher erwärmten Plattenrand durch die Umgebung und die Zufuhr an dem kälteren machen sich dadurch bemerkbar, daß das Zustandekommen dieses Effekts stets längere Zeit in Anspruch nimmt. Es muß daher auch im stationären Zustande in der Platte eine transversale Wärmeströmung zur Deckung der Verluste bestehen. Indessen scheint die theoretisch zulässige Annahme $W_y = 0$ die einzige zu sein, die eine Berechnung der Effekte aus den Gleichungen ermöglicht, während der Ausweg $W_x = 0$ zu setzen, der experimentell plausibler erscheint, nicht auf brauchbare Beziehungen führt.

Im folgenden sollen die Annahmen besprochen werden, unter denen die Koeffizienten für die thermomagnetischen Effekte Q (Nernsteffekt) und S (Leduceffekt) aus den Gleichungen erhalten werden. Die longitudinale elektrische Strömung j_x ist selbstverständlich $= 0$ zu setzen, ferner mit gleichem Recht, wie vorhin $j_y = 0$. Das longitudinale Temperaturgefälle $\frac{\partial T}{\partial x}$ hat man streng genommen als im Felde gemessen zu betrachten, doch kann man praktisch auch den Wert ohne Feld dafür einsetzen, da eine Beeinflussung des thermischen Leitvermögens nur bei Wismut und den ferromagnetischen Metallen nachgewiesen ist, übrigens im geringeren Maße als für das elektrische Leitvermögen. Durch diese Festsetzungen werden erst die Gleichungen (43) und (43′) nutzbar; da aber drei Größen, $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\frac{\partial T}{\partial y}$, als unbekannt auftreten, so gerät man in Schwierigkeiten hinsichtlich einer weiteren Hilfsannahme. Als solche würde sich zunächst $\mathfrak{E}_x = 0$ darbieten, da ja auch $j_x = 0$ ist, indessen widerspricht dies der seit F. Kohlrauschs[1]) Vorgange geläufig gewordenen Vorstellung, daß ein Temperaturgefälle in einem Leiter von einem Potentialgefälle begleitet ist oder es wenigstens sein kann. Man muß also eine der Gleichungen (44) und (44′) für den longitudinalen oder transversalen Wärmestrom W_x und W_y beiziehen. Rechnerisch am bequemsten ist es, $W_y = 0$ zu setzen, wie es Herr Gans auch für die Berechnung der galvanomagnetischen Effekte getan hat. Damit erhält man

$$S = \frac{7}{8}\sigma_0 R_0; \quad Q = \frac{1}{8}\sigma_0 R_0 \frac{\alpha}{3e}(15+7b); \quad \text{(I)}$$

Hierin bedeuten σ_0 und R_0 das elektrische Leitvermögen und den Koeffizienten des Halleffekts im Nullfelde; bei anderen Metallen als Wismut kann man übrigens R_0 mit R identifizieren. $b = 2T\frac{\partial \log N}{\partial T}$ ist eine Zahl, die die Abhängigkeit der Elektronendichte von der Temperatur ausdrückt.

Gegen die Annahme $W_y = 0$ erhebt sich der schon vorstehend geltend gemachte Einwand. Befriedigender ist es vielleicht, von der Tatsache auszugehen, daß das thermische Leitvermögen im Felde praktisch ungeändert bleibt. Man kann daher in der Gleichung (44) für den longitudinalen Wärmestrom W_x die Summe der Glieder, die von der Feldstärke abhängen, $= 0$ setzen, gewinnt so eine neue Gleichung und findet damit

$$\left.\begin{aligned} S &= \sigma_0 R_0; \\ Q &= \frac{\alpha}{3e}\sigma_0 R_0 (2+b) = \frac{\alpha}{3e} S (2+b), \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

welche Beziehungen sich von den vorigen übrigens nur wenig unterscheiden.

Es wäre ferner möglich, S und Q strenger auszudrücken, indem man auch die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit $\varkappa$ von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ berücksichtigte. Man setzt $W_x = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}$, worin $\varkappa$ etwa durch $\varkappa = \varkappa_0(1 - B\mathfrak{H}^2)$ gegeben sein könnte. Unter Berücksichtigung der Lorentzschen Beziehung $\frac{\varkappa_0}{\sigma_0} = \frac{8}{9}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T$ erhält man

$$S = -\frac{8}{7}\frac{B}{\sigma_0 R_0}; \quad Q = \frac{\alpha}{3e}(\sigma_0 R_0 + (b+1)S). \quad \text{(III)}$$

Der Nachteil dieses Verfahrens ist aber der, daß man eine Unbekannte B einführt, für die bisher noch keinerlei Messungen vorliegen. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß, da S und R erfahrungsgemäß immer gleiches Vorzeichen besitzen, B einen negativen Wert erhielte, was bedingte, daß das thermische Leitvermögen im Felde wachsen müßte. Da dies ausgeschlossen ist, muß wohl die Abhängigkeit des thermischen Leitvermögens von der Feldstärke anders darzustellen sein.

Außer den Koeffizienten Q und S, die durch die Auflösung der Gleichungen nach $\mathfrak{E}_y$ und $\frac{\partial T}{\partial y}$ gewonnen werden, erhält man noch die longitudinale Potentialdifferenz $\mathfrak{E}_x$. Nach der zweiten Berechnungsart wird z. B.

$$\mathfrak{E}_x = \frac{\alpha}{3e}\frac{\partial T}{\partial x}(b + 1 - 2\sigma_0 R_0 S \mathfrak{H}^2),$$

somit wäre der durch die Feldwirkung bedingte Anteil, der sich als longitudinaler thermomagne-

1) Pogg. Ann. **156**, 601, 1875.

tischer Potentialeffekt äußert, durch die Beziehung gegeben

$$\mathfrak{E}_x' = \frac{2\,a}{3\,e}\,\sigma_0 R_0 S\,\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathfrak{H}^2.$$

Eine Prüfung dieser Formeln am vorhandenen Beobachtungsmaterial ist wohl nicht möglich, weil die Messungen wegen der Kleinheit der meisten Effekte nicht genügend genau ausgefallen sind. Berechnet man damit übrigens die Zahl b für die verschiedenen Metalle aus den Formeln für Q und S, so wird man zu Werten geführt, die zwischen 0 und -5 liegen, während die Berechnung aus dem Thomsoneffekt für b stets positive Werte um 3 herum ergibt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Halleffekts ermittelt, könnte b positiv oder negativ sein, je nach dem Metall.

Dagegen ist zu beachten, daß die aus (I) und (II) sich ergebende Forderung, daß S nahe gleich σR ist, durch die Beobachtungsdaten jedenfalls der Größenordnung nach gut bestätigt wird, wie dies die folgende Tabelle zeigt.

Metall	*Ni*	*Ag*	*Pd*	*Cu*	*Pt*	*Ir*	*Zn*	*Co*	*Fe*	*Sb*	*Te*
$\sigma \cdot 10^5$	12	62	3,3	58	7	12,5	17	10	6,7	2,3	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
$R \cdot 10^4$	-100	-9	-9	-4	$-1{,}3$	$+3{,}8$	$+10$	$+16$	$+110$	$+2000$	$+6 \cdot 10^6$
$R\sigma \cdot 10^8$	-126	-55	-3	-23	-1	$+5$	$+17$	$+16$	$+74$	$+460$	$+468$
$S \cdot 10^8$	-44	-41	-3	-18	-2	$+5$	$+13$	$+13$	$+39$	$+200$	$+400$

Es ist sogar für viele Metalle $S = \sigma R$, was gleichbedeutend ist mit der Aussage[1]), daß beim Leduceffekt die Isothermen um den gleichen Winkel gedreht werden, wie im gleichstarken Felde die Äquipotentiallinien beim Halleffekt. Würde diese Gleichheit allgemein zutreffen, so wäre die Formel für Q in (III) mit der in (II) identisch.

Aus den Zahlenwerten folgt noch, daß $\mathfrak{E}_x'$ für die angeführten Metalle stets sehr klein ausfällt, so z. B. für Antimon in einem Felde von 10000 Gauß pro 1 Grad Temperaturgefälle den Betrag von 0,08 Mikrovolt erreicht, für Tellur etwa den doppelten, während es für die übrigen Metalle wesentlich kleiner bleibt. Tatsächlich ist der longitudinale thermomagnetische Effekt nur bei Wismut und einigen Wismut-, Zinn- und Bleilegierungen, sowie bei Eisen und Nickel beobachtet worden. Für Wismut würde die hier gegebene Formel etwa 2 Mikrovolt liefern, während etwa fünfmal so große Werte beobachtet wurden. Es ist indessen zu bemerken, daß für Wismut die Formel nicht gelten kann, da bei der Herleitung gewisse Vernachlässigungen stattfanden, die bei Wismut[2]) nicht mehr zulässig sind. Auch ist der wahre Wert von R_0 bei Wismut unbekannt, derselbe könnte, da R hier in schwachen Feldern beträchtlich zunimmt, wesentlich größer sein als die gewöhnlich angegebenen Werte. Bei den ferromagnetischen Metallen ist die Feldstärke $\mathfrak{H}$ durch die Magnetisierung zu ersetzen; da aber nicht nur die Größe, sondern auch die Richtung des Effekts im Felde wechselt, dürfte es sich hier um einen anderen komplizierteren Effekt handeln, wenn er nicht überhaupt durch transversale Komponenten vorgetäuscht[1]) ist.

1) H. Zahn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **5**, 209, 1908.
2) Vgl. die Fußnote 3 meiner Notiz l. c. S. 926.

Zusammenfassung.

Es werden die vereinfachenden Annahmen diskutiert, mit deren Hilfe die Koeffizienten der thermomagnetischen Effekte aus den Gleichungen der Theorie von Gans zu erhalten sind.

1) Einen Vorzeichenwechsel mit steigender Feldstärke bei *Ni*, *Co* findet für den transversalen Effekt A. W. Smith, Phys. Rev. **33**, 295, 1911.

(Eingegangen 27. Mai 1914.)

Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. III.[1])

Von J. Laub.

Es mögen im folgenden im Anschluß an meine früheren Notizen einige weitere qualitative[2]) Beobachtungen mitgeteilt werden.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die in den vorigen Veröffentlichungen beschriebene, die Expositionszeit betrug immer 80 Minuten. Es wurden angewandt Müllersche „Rapidröhren".

Eine Kupferplatte gab das in der Figur 1 erhaltene Bild.

Das Beugungsbild ist nicht wesentlich verschieden von dem, das ein Zinkrand liefert. (Offenbar ist die Struktur des Zinkrandes dieselbe wie des *Cu*-Randes.)

1) I: diese Zeitschr. **15**, 342, 1914; II: diese Zeitschr. **15**, 622, 1914.
2) Wegen der Verlegung des phys. Instituts in ein anderes Gebäude wird es mir erst später möglich sein, quantitative Beobachtungen vorzunehmen.

Fig. 1.

Ließ ich die Röntgenstrahlen auf die Kanten einer Holzkohlenplatte fallen, so erhielt ich die Photographie 2.

Fig. 2.

Man sieht den durch eine scharfe Linie begrenzten Spalt *a*, der von der direkten Röntgenstrahlung herrührt, dann das Minimum *b* und die Bande *c*.

Eine aus Schwefel gegossene Platte gab nach der Durchstrahlung die Photographie 3. Es sei auf die sehr feinen Linien und ihre scharfe Trennung hingewiesen.

Fig. 3.

In einer früheren Mitteilung wurde von mir bereits darauf hingewiesen, daß auch an den Rändern der Bleiblenden die Röntgenstrahlen abgebeugt werden können. Ich habe jetzt noch einmal das in meinem Bleikasten angebrachte Diaphragma (rundes Loch) schräg bestrahlt und fand dann auf der photographischen Platte 1. den Durchstoßungskreis der Röntgenstrahlen; 2. einen schmalen, sehr schwarzen[1]) scharf begrenzten Ring, 3. einen breiten an den Ring 2 sich anschließenden, scharf begrenzten Ring von schwächerer Intensität. — Daß die Ränder des durch die Primärstrahlen hervorgerufenen Kreises anders geschwärzt sind wie er selbst, ist ja bekannt; man pflegt das einfach den Sekundärstrahlen der Bleiblenden zuzuschreiben. (Allerdings ist die scharfe Begrenzung nach der Auffassung nicht recht verständlich.) Ich möchte mir gestatten, den Ring 2 als das erste und den Ring 3 als zweites Beugungsbild zu betrachten.

Die im letzten Abschnitt beschriebene Erscheinung mahnt zur Vorsicht, wenn man amorphe Körper oder Metallblättchen durchstrahlt.

Die Ringe auf einer photographischen Platte, die ich mit einer Bleiblende, ohne einen Körper vor die Blende zu stellen, erhalten habe, waren alle sehr schön konzentrisch. Nach dem Durchgang der Strahlen durch Glasplatten von 2 bis 3 mm Dicke waren die Ringe kaum zu sehen. (Offenbar werden an Blei nur die weicheren Strahlen abgebeugt. Dadurch, daß man Ränder aus verschiedenem Material bestrahlt, wird es vielleicht möglich sein, eine Art Gitter für die Röntgenstrahlen zu konstruieren.) Bei der Durchstrahlung von Holzkohle waren die Ringe stark deformiert. Diese Deformation ist wahrscheinlich auf die Struktureigenschaft der Kohle zurückzuführen.

Es sei mir gestattet bei der Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß die Wiederholung des Flecks, die ich bei der Durchstrahlung von 9 cm dicker Holzkohle erhalten habe, in der Richtung der Fasern stattfand[2]). (Diese Zeitschr. **15**, 140—141, 1914.)

Fassen wir nun die Ergebnisse der in meinen letzten drei Veröffentlichungen beschriebenen Versuche zusammen, so müssen wir sagen, daß sie auf eine sehr regelmäßig geordnete Lagerung der Moleküle an den Rändern hindeuten. Für die Entstehung dieser ausgezeichneten Anisotropie sind folgende Erklärungen möglich.

---

1) Der Ring 2 macht für das Auge den Eindruck eines viel tieferen Schwarz als der Durchstoßungskreis, das scheint daher zu kommen, daß wegen der starken Überlichtung der primäre Kreis eine grünliche Nuance bekommt.

2) Meine früheren Versuche mit der Holzkohle werden noch einmal ausgeführt werden.

a) Die bereits in dem Körper vorhandenen Mikrokristalle, die aber ursprünglich ganz ungeordnet gelagert sind, erhalten bei der mechanischen Bearbeitung (während des Schneidens) eine Orientierung in der Richtung des Randes;

b) am Rande wirken Kräfte (Randkräfte), die eine anisotrope Lagerung der Moleküle hervorbringen;

c) die Umlagerung der Moleküle wird durch die Bestrahlung hervorgerufen.

Die von den Herren Hupka, Knipping, Keene und dem Verfasser bei der Durchstrahlung von Metallblättchen erhaltenen Resultate stehen im Einklang mit der Erklärung. 1. Die Abbeugung der Strahlen an den Kanten der Holzkohle und des geschmolzenen Schwefels würde für die Erklärung b oder c sprechen. Es ist sehr wichtig zu untersuchen, ob der Randeffekt in der mikrokristallinischen Struktur des Materials seinen Ursprung hat, oder in Grenzkräften, oder durch die Bestrahlung hervorgerufen wird, denn je nach der Entscheidung wird es möglich sein über die Struktur der Körper oder über das Wesen der Kräfte etwas Näheres zu erfahren. Es muß vor allem auch festgestellt werden, ob für das Zustandekommen des Randeffekts es notwendig ist, daß in der Substanz bereits Mikrokristalle vorhanden seien.

Zum Schluß möchte ich noch eine Erscheinung erwähnen, die ich im vorigen September beobachtet und in meiner ersten Mitteilung bereits angedeutet habe. Bei einer längeren Durchstrahlung von Körpern findet man auf der außerhalb des Durchstoßungskreises und der Beugungsbilder sonst gleichmäßig geschwärzten Platte helle Flecke von unregelmäßiger Form. Aber auch in dem von den Primärstrahlen herrührendem Kreis sind sehr helle Flecke vorhanden, als ob in den betreffenden Stellen die Strahlung auf die photographische Platte gar nicht wirken täte. Die Beobachtung wurde mit verschiedenen Röntgenröhren ausgeführt. Ich hatte diese im September nicht veröffentlicht, weil ich noch mit anderen Sorten von Platten experimentieren wollte, was auch geschehen ist. (Ich habe ähnliche Resultate mit Schleußner-Platten und Films bekommen.)

Die Anzahl der hellen Flecke und ihrer Form ändert sich stark mit dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlen und der Entfernung der photographischen Platte von dem bestrahlten Körper. Es ist mir nicht gelungen eine eindeutige Reproduktion zu erhalten, d. h. daß ich bei zwei nacheinander gemachten Aufnahmen dasselbe Resultat bekomme. Vielleicht ist die Erscheinung, die möglicherweise auch mit der Struktur des Körpers zusammenhängt, ein Analogon zur „Umkehrung" in der gewöhnlichen Optik. Das müssen weitere Versuche entscheiden.

Buenos-Aires, Departamento de Fisica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario. 19. April 1914.

(Eingegangen 11. Mai 1914.)

Bemerkung zu einer Theorie der natürlichen optischen Drehungsaktivität.
(Note on a Theory of the Instrinsic Optical Activity of Rotational Type).

Von G. H. Livens.

Die allgemeine Erklärung der natürlichen optischen Drehungsaktivität auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie bedingt eine passende Abänderung zweiter Ordnung an der Beziehung zwischen der elektrischen Kraft E und der durch diese in dem Medium induzierten Polarisationsintensität P. Nach Drude nimmt man die verallgemeinerte Beziehung für isotrope Medien gewöhnlich in der Form

$$P = aE + b \operatorname{curl} E$$

an. Voigt hat indessen gezeigt[1]), daß, wenn die Gleichungen der Theorie dem Energieprinzip in seiner gewöhnlichen Form entsprechen sollen, eine derartige Beziehung eine Änderung der üblichen Annahme erfordert, nach welcher wir bei allen Anwendungen auf optische Erscheinungen die magnetische Permeabilität mit Sicherheit gleich eins annehmen dürfen. Voigt ersetzt deshalb die Identität zwischen dem Magnetfluß B und der magnetischen Kraft H durch die Beziehung

$$B = H + \frac{b}{ac}\frac{dP}{dt};$$

das ist die Form, die erforderlich ist, um die Unstimmigkeit zu beseitigen; c ist die Geschwindigkeit der Strahlung im leeren Raume. Diese Beziehung führt zu einer Formel für die Drehung der Polarisationsebene, die gerade doppelt so groß ist wie die, welche die unveränderte Theorie liefert.

In einer von Lorentz[2]) angegebenen und von mir[3]) im einzelnen entwickelten Form der Theorie ist das natürliche Drehungsvermögen in irgendeinem Punkte des Mediums eine Folge der besonderen örtlichen Konfiguration der Elektronen und Moleküle ringsum den Punkt,

1) Wied. Ann. **69**, 307, 1899; Gött. Nachr. 1903, S. 155.

2) Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leipzig 1906, S. 79, 80.

3) Siehe auch diese Zeitschr. **15**, 385, 1914.

und es wird daher passender durch Hinzufügen eines Gliedes mit curl P ausgedrückt als durch eins mit curl E in der ersten der vorstehenden Gleichungen. Es wird daher angenommen, daß

$$P = aE + b_1 \operatorname{curl} P$$

ist.

Auf den ersten Blick scheint es mit dieser Form der Beziehung unmöglich zu sein, die Beziehung zwischen B und H so umzugestalten, daß die Befriedigung des Energieprinzips gewährleistet wird. Bei sorgfältiger Prüfung findet man aber, daß dies nicht der Fall ist, und man kann tatsächlich die Beziehung mit hinreichender Annäherung auf die von Drude angenommene Form zurückführen. Da nämlich b_1 klein ist, kann man im zweiten Gliede auf der rechten Seite den Näherungswert aE für P setzen und erhält dann, wie bei Drude,

$$P = aE + b \operatorname{curl} E,$$

wo aber jetzt $b = ab$ ist.

Die Theorie läßt sich also in der obigen Weise abändern, und das Ergebnis für das Drehungsvermögen ist gerade doppelt so groß wie das in meinen früheren Mitteilungen angegebene; zu diesen Mitteilungen soll diese Bemerkung als Berichtigung und Ergänzung dienen.

Universität Sheffield, 27. April 1914.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. Mai 1914.)

Sauerstoff in der Sonne.

Von K. W. Meißner.

Im vergangenen Jahre haben Runge und Paschen[1]) gezeigt, daß die im Eisenbogen an der Anode auftretenden drei roten Linien mit den Wellenlängen 7772, 7774, 7775 Å.-E. dem Sauerstoff angehören, und damit sichergestellt, daß die entsprechenden drei Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum nicht Eisen-, sondern Sauerstofflinien sind.

Diese Untersuchungen habe ich mit größerer Dispersion wiederholt, wobei mir ein großes, von Frau Kommerzienrat Hauswaldt gestiftetes Plangitter zur Verfügung stand. Die Aufstellung war folgende: Vom Spalt fiel das Licht auf den $3^1/_4$ m entfernten Brashearschen Hohlspiegel von $6^1/_2$ m Krümmungsradius. Von ihm wurde das Licht parallel auf das Plangitter geworfen, von diesem auf denselben Hohlspiegel zurückgebeugt, der nun unter Zuhilfenahme eines kleinen Planspiegels das Spektrum in der Kamera entwarf. Durch Drehen des Gitters konnte die gewünschte Spektralgegend in die Kamera gebracht werden.

Die Platten waren mit Dicyanin von den Höchster Farbwerken sensibilisiert. Da ein möglichst großes Auflösungsvermögen der Platten erwünscht war, so wurden auch sensibilisierte Diapositivplatten verwendet, die bis in die Gegend von 8500 Å.-E. noch gute Resultate geben, von hier ab aber sehr stark abfallen.

Wie Runge und Paschen finde auch ich, daß das Sauerstofftriplett nur an der Anode auftritt und zweifellos an dem äußerst hellen, hier vorhandenen Lichtpunkt. Außerdem tritt aber auch die Grundlinie des anderen im Sauerstoff gefundenen Seriensystems 8446 auf, und zwar genau so, wie das Triplett, nur an der Anode[1]).

Durch möglichst scharfe Justierung des Spektralapparats und unter Anwendung von sensibilisierten Diapositivplatten, gelang es, die Struktur der Linie 8446 festzustellen. Sie ist ein enges Duplett (siehe Abbildung) mit der Schwingungsdifferenz $\Delta\nu = 0{,}555$ ($\Delta\lambda = 0{,}396$ Å.-E.). Nach meinen Aufnahmen könnte es scheinen, daß die stärkere der beiden Linien selbst wieder doppelt wäre, doch fand Herr Professor Paschen im Geißlerrohr mit einem Michelsonschen Echelon, daß es ein Duplett ist mit scharfen Komponenten. Die Breite und Unschärfe, die das Triplett, wie das Duplett im Eisenbogen zeigt, rührt wohl von hoher Temperatur und Dichte im Bogen her.

Auch das Duplett 8446 findet sich nun im Sonnenspektrum vor, und so war es von größtem Interesse, einmal einwandfrei festzustellen, ob diese Sauerstofflinien der Sonne angehören.

Daß das Triplett solaren Ursprungs ist, hat ja schon Jewell[2]) durch Vergleichung der Intensität bei verschiedener Sonnenhöhe mit der Bande A festgestellt. Der einwandfreiere Beweis der Linienverschiebung nach dem Dopplerschen Prinzip ist ihm aber nicht gelungen[3]).

Für eine solche Untersuchung eignete sich die hier angewandte Gitteraufstellung vorzüglich, da ja der Spalt stigmatisch abgebildet wird.

Da der Arbeitsraum ein gegen SSW liegendes Fenster besitzt, so konnte die Sonne immer in der höchsten Stellung benutzt werden. Das Licht

1) C. Runge u. F. Paschen, diese Zeitschr. **14**, 1267, 1913.

1) Dies wurde in der Arbeit von Runge und Paschen bereits mitgeteilt (Anm. S. 1269).

2) Jewell, Astrophys. Journ. **6**, 456, 1897.

3) Nach Pringsheim, Physik der Sonne, S. 119, könnte man meinen, daß Jewell auch den Beweis der Linienverschiebung erbracht habe. Doch hebt Jewell ja ausdrücklich hervor, daß er ihm nicht gelungen sei.

wurde durch einen kleinen Fueßschen Heliostaten mit Silberspiegel in gehöriger Richtung auf ein Fernrohrobjektiv von 1 m Brennweite geworfen. Die Linse entwarf das Sonnenbild auf dem Spalt, vor dem zur Verhütung einer zu großen Erwärmung eine Blende gesetzt war.

Nun wurde Sorge getragen, daß während der halben Zeit der Exposition die Sonne auf dem oberen, während der anderen auf dem unteren Teil des Spaltes abgebildet wurde, und zwar so, daß Ost- bzw. Westrand auf die Mitte des Spaltes fiel (siehe Fig. 2).

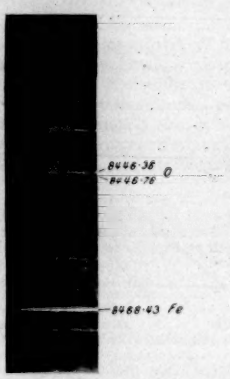


Fig. 1. Sauerstoff-Duplett 8446. Sonnenaufnahme.

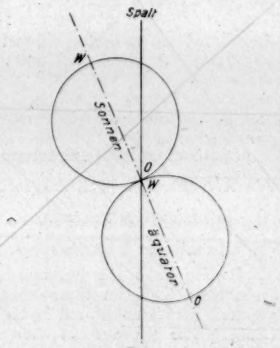


Fig. 2.

So wurde erreicht, daß sich die Spektren des Ost- und Westrandes auf der photographischen Platte berührten. Eine atmosphärische Linie wird also geradlinig durch die Trennungslinie hindurchgehen, während eine Sonnenlinie Verschiebung zeigen muß.

Die Verschiebung wurde mit einem Komparator gemessen, der einen in zwei Teile getrennten Strich zur Einstellung der Linien besitzt. Mit dem einen Strich wurden die Linien des Ostrandes, mit dem anderen die des Westrandes eingestellt. Bei den atmosphärischen Linien mußte also die Ablesung von Ost und West dieselbe sein, bei Sonnenlinien mußte die Verschiebung gemessen werden.

Im folgenden gebe ich als Beispiel einen Auszug aus der Messung einer Platte mit dem Triplett; da die Geschwindigkeit am Sonnenäquator 2 km/sec beträgt, so wäre die zu erwartende Verschiebung 0,10 Å.-E. Daß nur 0,07 Å.-E. gefunden wurden, hat seinen Grund darin, daß die Lage des Äquators an dem kleinen Sonnenbild (8,8 mm Durchmesser) geschätzt werden mußte. Die Messung von 0,07 Å.-E. Verschiebung entspricht einer Beobachtung unter 25° heliographischer Breite.[1])

λ nach Higgs	Komparatorablesungen Ostrand	Westrand	Δ mm	$\Delta\lambda$ Å.-E.	Element
7671,9	10,9119	10,9132	+0,0013		atmosphärisch
7676,8	13,0235	13,0249	+ 014		atmosphärisch
7677,8	13,4788	13,4793	+ 005		atmosphärisch
7680,5	14,6018	14,6359	+ 341	0,079	unscharf
7683,1	15,6737	15,6793	+ 055		atmosphärisch
7684,1	16,1208	16,1255	+ 047		atmosphärisch
7691,7	19,4549	19,4745	+ 196	0,046	breit und unscharf
7699,2	22,6230	22,6521	+ 291	0,068	Kalium
7723,4	33,0311	33,0610	+ 299	0,069	
7748,5	43,8094	43,8383	+ 289	0,067	*Fe*
7749,2	44,0703	44,1076	+ 283	0,066	
Sauerstofftriplett	54,0159	54,0460	+ 301	0,070	
	54,9681	54,9976	+ 295	0,068	
	55,5088	55,5405	+ 317	0,073	
7780,9	57,7263	57,7570	+ 307	0,071	*Fe*
7789,2	61,3414	61,3623	+ 209	0,048	unscharf
7797,8	65,0747	65,1057	+ 310	0,072	
7832,3	80,0582	80,0912	+ 330	0,076	*Fe*

Für das Duplett 8446 berechnet sich die Verschiebung zu 0,114 Å.-E.; gefunden wurde der Wert 0,10 Å.-E., sowohl für diese Sauerstofflinie als auch für die benachbarten Eisenlinien.

Zweifellos geht aus diesen Messungen hervor, daß Sauerstoff auf der Sonne vorhanden ist. Zudem findet man, daß die durchschnitt-

1) Die Wellenlängen gebe ich nach Higgs' Sonnenatlas. Die Identifizierung der Sonnenlinien mit denen irdischer Elemente werde ich an einem anderen Orte geben. Doch möchte ich hier schon darauf hinweisen, daß die Kaliumlinie 7699 sehr stark vorhanden ist, während die andere Linie des Paares genau mit einer Bandenlinie zusammenfällt. Durch Anwendung großer Dispersion und Untersuchung des Dopplereffekts müßten aber Kalium- und Bandenlinien getrennt erhalten werden.

liche Verschiebung der Sauerstofflinien gleich ist der der Eisenlinien.

Bei dem gleichen Verhalten der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen war nun anzunehmen, daß man auch bei diesen unter ähnlichen Bedingungen die Grundlinien der Hauptserie und zweiten Nebenserie erhalten würde.

Für Schwefel habe ich den Versuch ausgeführt. Als Schwefel-Eisenverbindung verwendete ich den sogenannten Schwefelkies, der in kristallinischer Form in der Tübinger Gegend häufig vorkommt. Da er den elektrischen Strom noch gut leitet, so konnte ein größeres Stück als Anode genommen werden, während ein gewöhnlicher Eisenstab als Kathode diente. Der Bogen brennt sehr unruhig und laut zischend; auf der Anode bewegt sich ein blendend weißer Punkt, von dem ein intensiver bläulichweißer Lichtkegel ausgeht, rasch hin und her. Hier geht ohne Zweifel der Dissoziationsprozeß vor sich, und es sollte hier, in Analogie mit Sauerstoff, das Grundtriplett der Hauptserie und der zweiten Nebenserie erscheinen. Tatsächlich trat ein ziemlich starkes Triplett auf, dessen Schwingungsdifferenzen genau mit den von Runge und Paschen[1]) bei den Nebenseriengliedern von Schwefel beobachteten übereinstimmen und welches eine um 450 Å.-E. höhere Wellenlänge aufweist, als die von Dunz[2]) berechnete untere Grenze. Es ist, seiner Stellung im Serienschema entsprechend, umgekehrt gelagert als die übrigen Tripletts der Nebenserien.

Außer diesem Triplett konnte ich andere Schwefellinien nicht finden.

Ob das Schwefeltriplett im Sonnenspektrum vorhanden ist, konnte ich bis jetzt nicht feststellen, da die Linien sich in dieser Gegend so häufen und teilweise eine so große Unschärfe zeigen, daß eine genaue Identifizierung erschwert ist.

Zum Schlusse gebe ich noch meine Wellenlängenbestimmungen. Als Normalen dienten mir (auch im Sonnenspektrum) die von Burns[3]) im internationalen System gemessenen Eisenlinien. Bei Sauerstoff wurde gegen Rot, bei Schwefel gegen II. Ordnung gemessen. (Siehe folgende Tabelle.)

Die Wellenlängen des Schwefeltripletts beanspruchen keine große Genauigkeit. Ich werde das Schwefelspektrum noch mit einem Geißlerrohr erzeugen und werde die genaueren Wellenlängen an einem anderen Orte mitteilen. Die übrigen Wellenlängen dürften bis auf 0,02 Å.-E. richtig sein, während den Schwingungsdifferenzen des Sauerstoffdupletts und -tripletts naturgemäß größere Genauigkeit zukommt.

	Int.	λ in Sonne (internat. System)	λ im Bogen (internat. System)	ν (im Bogen)	$\Delta\nu$
O Triplett	7	7771,97	7771,98	12866,73	3,65 [1])
	6	7774,20	7774,19	12863,08	2,04
	5	7775,42	7775,42	12861,04	
O Duplett	7	8446,36	8446,38	11839,38	0,555 [2])
	3	8446,76	8446,78	11838,83	
S Triplett	3	—	9212,80	10854,46	18,07 [3])
	2	—	9228,17	10836,39	11,19
	2	—	9237,71	10825,20	

Vorliegende Untersuchung wurde von Herrn Prof. Paschen angeregt und unter seiner Leitung ausgeführt.

Tübingen, Physikal. Institut, Mai 1914.

(Eingegangen 3. Juni 1914.)

1) Runge u. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.
2) Dunz, Dissert. Tübingen 1911, S. 20.
3) K. Burns, The arc spectrum of iron. Lick Observatory Bulletin 1913.

1) Runge und Paschen (Wied. Ann. **61**, 641, 1897) erhalten als Mittelwerte 3,70 und 2,08.

2) Runge und Paschen (l. c.) geben folgende Linien als doppelt an (mit der schwachen Komponente auf Seiten der kleineren Wellenlängen): 5512,92; 5555,16; 5958,75. Doppelt gemessen ist das Duplett 6046,336 (Int. 2), 6046,564 (Int. 7). Hieraus berechnet sich $\Delta\nu$ zu 0,624. Herr Prof. Paschen bestimmte mit Echelon die Schwingungsdifferenz des Paares bei 7254 zu 0,55, des Dupletts bei 8446 zu 0,56; der mögliche Fehler beträgt 2 Proz. — Das Duplett bei 8446 ist umgekehrt gelagert (Begleiter nach größeren Wellenlängen hin). Dies ist ein Beweis dafür, daß das Duplett zu den vorhin genannten Linien als Grundlinie gehört, wie es von Paschen eingeordnet ist. (F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 562, 1908.)

3) Runge und Paschen (l. c.) geben 18,15 und 11,13.

Über die magnetochemischen Erscheinungen.

Von A. Sčukarev (Schükarew).

(Vorläufige Mitteilung.)

1. Chemische Polarisation.

Zufälligerweise habe ich folgende Erscheinung beobachtet: Zwei im elektrischen Sinne genau gleiche Platinplatten waren in das reagierende Gemisch von $^1/_{20}$ nl $FeCl_3$-Lösung und $^1/_{10}$ nl KJ-Lösung eingesenkt und mit dem Galvanometer in Verbindung gebracht. Das Galvanometer zeigte einen Strom, welcher sich mit dem Verlauf der Reaktion verkleinerte. Die Kurve 1 stellt diesen Strom dar.

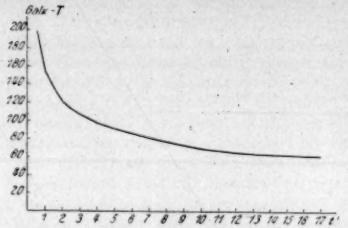


Fig. 1.

Viele andere Reaktionen geben einen analogen Strom, welcher von dem Umrühren der Flüssigkeit unabhängig ist und die Richtung von der größeren zur kleineren Platinplatte (wenn diese nicht ganz gleich genommen sind) hat.

Den Ort der Polarisation muß man im reagierenden Mittel sehen, da man die Platten während der Reaktion aus der Lösung herausziehen und sich nach Auswaschen von ihrer vollen elektrischen Gleichheit durch Eintauchen in die K_2SO_4-Lösung überzeugen kann. Nochmaliges Eintauchen der Platten in das reagierende Gemisch liefert wiederum den Strom.

2. Magnetochemischer Effekt.

Nimmt man zwei gleiche, parallel gestellte Platinplatten (1×2 cm), taucht sie in das reagierende Gemisch von $^1/_{20}$ nl $FeCl_3$. $+ \, ^1/_{10}$ nl KJ-Lösung, stellt das Gefäßchen mit den Platten zwischen die Pole eines starken Elektromagneten so, daß die Platten den Kraftlinien parallel und zur Zentrallinie möglichst symmetrisch sind, und schließt man den Strom des Elektromagneten, wenn der Strom der chemischen Polarisation ziemlich abgeklungen ist und das Galvanometer sich nur noch langsam bewegt, so beobachtet man nur einen kurzen Induktionsstrom, der schnell verschwindet. Das Feld übt keinen Einfluß auf den Strom der chemischen Polarisation aus.

Anders ist die Sache, wenn man die Platten nicht ganz symmetrisch gegen die Zentrallinie des Feldes stellt. Das Feld verursacht dann einen neuen Polarisationsstrom, der sich mit dem Strom der chemischen Polarisation summiert. Dieser letztere Strom hat die Richtung von der Platte, welche sich in stärkeren Teilen des Feldes befindet, zu der, die im schwächeren steht.

Die Verschiebung des Gefäßchens senkrecht zu den Kraftlinien kehrt den Strom der Magnetopolarisation um, wie es die Kurve 2 darstellt.

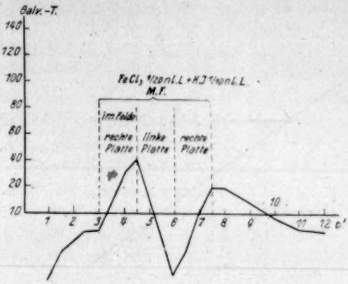


Fig. 2.

Stellt man die Platinplatten senkrecht zu den Kraftlinien, so beobachtet man keine Magnetopolarisation.

Die Änderung der Richtung des Feldes ist ohne Einfluß auf die Richtung des Magneteffekts (siehe Kurve 3).

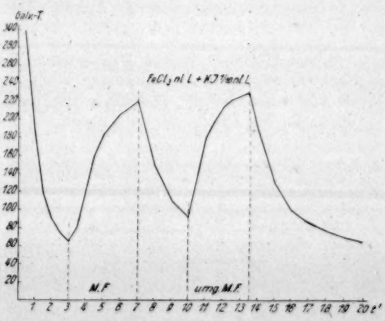


Fig. 3.

Um konstante Richtung des Magnetoeffekts zu haben, war in den folgenden Versuchen die rechte Platte parallel zu den Kraftlinien, die linke senkrecht zu denselben gestellt. Um außerdem die Richtung der chemischen Polarisation konstant zu halten, war die zweite Platte dreimal kleiner als die erste gewählt.

Folgende Reaktionen geben den Magneteffekt:

1. $^1/_{20}$ nl $FeCl_3$. $+ \, ^1/_{10}$ nl KJ-Lösungen, gleiche Teile.

Die Ablenkung des Galvanometers beträgt 60 Teile (1 Teil $= 2 \cdot 10^{-8}$ Amp.; Galvanometerwiderstand 100 Ohm, Zusatzwiderstand 900 Ohm).

2. 2,5 ccm $^1/_2$ nl CrO_3 + 2,5 ccm $^1/_2$ nl H_2SO_4 + 5 ccm $^1/_1$ nl KJ.
3. $^1/_{10}$ nl VCl_4-Lösung + $^1/_1$ nl KJ, gleiche Teile.

Obwohl die Reaktionen

1. $^1/_{10}$ nl $FeCl_3$ + $^1/_{20}$ nl $SnCl_2$, gleiche Teile,
2. 5 ccm $^1/_{20}$ nl $FeCl_3$ + 5 ccm $^1/_{10}$ nl KJ + $^1/_{10}$ nl 5 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung

ebenso $FeCl_3$ enthalten, geben sie keinen Magnetoeffekt.

Der Effekt ist also nicht eine Folge der paramagnetischen Eigenschaft des $FeCl_3$. Er ist ebenso keine Folge der Jodabscheidung, da die Reaktionen

3. 5 ccm $^1/_{10}$ nl KJ + 5 ccm $^1/_{10}$ nl H_2SO_4 + 5 ccm 10prozent. Lösung H_2O_2,
4. $^1/_4$ nl $K_2S_2O_8$ + $^1/_1$ nl KJ, gleiche Teile,

keine Magnetopolarisation liefern.

Es scheint, daß der Effekt sich nur bei den Reaktionen einstellt, bei welchen eine Valenzverkleinerung stattfindet.

3. Magnetochemischer Effekt bei der Elektrolyse.

Einen besonders starken Magnetoeffekt beobachtete ich bei den Reaktionen, welche an den Elektroden bei der Elektrolyse stattfinden. Fig. 4 gibt die Ansicht des Gefäßchens, welches

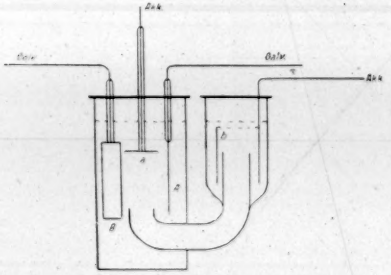


Fig. 4.

bei diesen Versuchen gebraucht wurde. Die Platinplatten, welche mit dem Galvanometer verbunden sind (Galv.), können gekreuzt oder parallel gestellt werden. Eine von ihnen muß parallel den Feldlinien sein. Die senkrechte Stellung der beiden Platten gibt keinen Effekt. Die horizontale Elektrode (Akk) ist mit einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden. Die zweite Elektrode ist in einem Seitengefäß angebracht. Die erste Elektrode stellt man in das Magnetfeld; sie kann sowohl positiv, als auch negativ gemacht werden. Die Stärke des Magnetfeldes war annähernd 3500 Gauß pro qcm angenommen. Der elektrolytische Strom schwankte von 0,001 an bis 0,002 Amp. Dieser Strom bleibt, wie die Beobachtungen zeigen, minutenlang (bis 10 Min.) ohne Einfluß auf die mit dem Galvanometer verbundenen vertikalen Platinplatten.

Die Beobachtungen sind folgenderweise ausgeführt: Man füllt das Gefäßchen mit der 10prozent. Lösung eines Salzes, stellt es zwischen die Pole des Elektromagneten, verbindet die vertikale Platinplatte mit dem Galvanometer, schließt den Akkumulatorstrom und wartet 2 bis 3 Minuten, indem man das Galvanometer beobachtet, welches fast unbeweglich bleibt. Dann schließt man den Strom des Elektromagneten, beobachtet den kurzen Induktionsstrom, nach dessen Beendigung das Galvanometer entweder wieder unbeweglich bleibt, oder sich erst langsam, dann schnell in bestimmter Richtung bewegt. Im letzteren Falle hat man den Magnetoeffekt. Er erinnert an den Halleffekt, aber unterscheidet sich von diesem dadurch, daß er nicht in allen Fällen bei der Elektrolyse eintritt, sondern nur dann, wenn die eine Elektrode des elektrolytischen Stromes im Felde steht. Zieht man sie aus dem Felde, so beobachtet man keinen Magnetoeffekt. Dieser ist also von dem Halleffekt verschieden.

Die Stärke des Effekts variiert in weiten Grenzen mit der Natur des angenommenen Elektrolyten (bis 300 Skalenteilungen), ebenso seine Richtung; letztere ist von der Richtung des Feldes abhängig, aber nicht in allen Fällen. Die Richtung des Feldes auf den Beobachter zu will ich als normal, und die Richtung des Stromes des Magnetoeffekts von der rechten Platte zur linken als positiv rechnen. Folgende Tabelle gibt die Resultate dieser Beobachtungen, welche alle bis jetzt nur qualitativen Charakter haben.

Alle diese Effekte wenden sich bei Umkehrung der Richtung des Feldes um.

Eine starke Drehung der Elektrode, welche den elektrolytischen Strom zuführt, vernichtet den Effekt.

Umgibt man diese Elektrode mit einem Zylinder aus Papier, so verschwindet der Effekt im Falle der $BaCl_2$-Lösung (Cl-Ion) und wird verkleinert bei CdJ_2-Lösung (J-Ion). Geglühtes Asbestpapier vernichtet den Effekt bei $BaCl_2$ und bleibt ohne Einfluß bei CdJ_2-Lösung (J-Ion). Die Richtung des elektrolytischen Stromes (nach unten oder nach oben) bleibt ohne Einfluß auf

Zweimal + oder zweimal — bedeutet sehr starken Magnetoeffekt.

Ion	Aus den Lösungen von	Magnetoeffekt	Ion	Aus den Lösungen von	Magnetoeffekt	Ion	Aus den Lösungen von	Magnetoeffekt
OH	KOH	o	Cl	$FeCl_3$	— —	K	$KClO_4$	—
„	$Ba(OH)_2$	o	„	$ZnCl_2$	— —	„	$KClO_3$	— —
NO_3	KNO_3	o	„	$LiCl$	— —	„	KCN	o
„	HNO_3	o	„	$MgCl_2$	— —	Na	$NaCl$	—
SO_3	Na_2SO_3	o	„	$CaCl_2$	— —	„	Na_2S	o
CH_3CO_2	CH_3CO_2H	o	„	NH_4Cl	—	NH_4	NH_4Cl	— schwach
S	NaS_2	o	„	$MnCl_2$	+	Li	$LiCl$	+
CN	KCN	o	„	$SnCl_4$	+ +	Cs	$CsCl$	—
S_2O_8	$K_2S_2O_8$	o	„	$CsCl$	+ +	Rb	RCl	—
ClO_4	$KClO_4$	o	„	$RbCl$	+ +	Mg	$MgCl_2$	+
SO_4	K_2SO_4	o	„	$BaCl_2$	+ +	Ca	$CaCl_2$	o
„	$ZnSO$	o	„	$SnCl_2$	o	Ba	$BaCl_2$	+
„	H_2SO_4	o	„	$BaCl_2$ + Allylalkohol	o	„	$Ba(OH)_2$	+ schwach
„	$FeSO_4$	— —				Zn	$ZnSO_4$	+ schwach
ClO_3	$KClO_3$	—	H	HCl	— schwach	Fe	$FeCl_2$	o
JO_3	KJO_3	—	„	H_2SO_4	—	„	$FeSO_4$	+ schwach
JO_4	KJO_4	+	„	HNO_3	—	Fe	$FeCl_3$	+, dann —
J	KJ	— schwach	„	CH_3CO_2H	—	Sn	$SnCl_4$	+
„	FeJ_2	— —	K	KOH	—	Sn	$SnCl_2$	o
Cl	$FeCl_3$	— schwach	„	K_2SO_4	—			
„	$NaCl$	—	„	KNO_3	— schwach			

die Richtung des Magnetoeffekts, solange dieselbe Elektrode im Felde bleibt.

Charkow (Rußland).

(Eingegangen 17. Mai 1914.)

Zur Thermodynamik von Systemen mit nicht additiver Entropie.

Von Paul S. Epstein.

§ 1. In dieser Zeitschrift hat vor kurzem Herr M. Born[1]) ein zweiphasiges System von besonderen Eigenschaften einer zum Teil thermodynamischen Betrachtung unterzogen. Der charakteristische Zug des Bornschen Beispiels, welcher dasselbe von den üblichen Systemen der Thermodynamik unterscheidet, besteht darin, daß die beiden Phasen desselben im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung abhängig voneinander sind, weshalb sich auch ihre Entropien nicht additiv verhalten[2]). Damit ist ein höchst interessantes Problem angeschnitten, welches wir in dieser Mitteilung etwas weiter verfolgen wollen. Es zeigt sich, daß die thermodynamischen Verhältnisse derartiger Systeme sich von den uns gewohnten erheblich unterscheiden. So haben zum Beispiel zwei Systeme mit nicht additiver Entropie, auch wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden, verschiedene Temperaturen. Neben dem Bornschen Fall bilden die von Herrn v. Laue[1]) untersuchten kohärenten Strahlenbündel ein Beispiel solcher Systeme, wir gehen auf dasselbe in § 4 dieser Mitteilung ein.

§ 2. Der Zweck, welchen wir verfolgen, ist, die Rolle der Temperatur als Zustandsgröße bei dem Gleichgewicht thermodynamischer Systeme näher zu untersuchen. Es ist daher klar, daß wir keine Definition der Temperatur verwenden können, welche direkt oder indirekt auf der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen basiert. Wir benutzen vielmehr die in einigen Darstellungen der Thermodynamik gegebene Definition der Temperatur als Differentialquotient aus Wärmemenge und Entropie

$$\frac{dQ}{dS} = T.$$

Am schönsten und konsequentesten ist dieser Standpunkt in einer in physikalischen Kreisen viel zu wenig bekannten Arbeit von Herrn C. Carathéodory[2]), „Über die Grundlagen der Thermodynamik“ durchgeführt, deren Inhalt ich hier kurz skizzieren möchte. Der Verfasser benutzt den ersten Hauptsatz in der gewöhnlichen Formulierung, gibt dagegen dem zweiten die folgende Fassung:

„In jeder beliebigen Umgebung eines willkürlich gegebenen Anfangszustandes

1) M. Born, diese Zeitschr. **15**, 185, 1914.

2) Wir wollen auf die Einzelheiten des Bornschen Zweiphasensystems und seine Bedeutung für die Berechnung der spezifischen Wärmen nach Debye nicht eingehen, um so weniger, als inzwischen Herr Debye selbst Stellung zu dieser Frage genommen hat (siehe P. Debye und J. Kern, diese Zeitschr. **15**, 490, 1914). Wir knüpfen lediglich an die thermodynamischen Erörterungen in § 4 der zitierten Abhandlung von Herrn Born an.

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **20**, 365, 1906.

2) C. Carathéodory, Math. Ann. **67**, 355, 1909.

gibt es Zustände, die durch adiabatische Zustandsänderungen nicht beliebig approximiert werden können".

Außer den Hauptsätzen in dieser Form nimmt Herr Carathéodory eine möglichst genaue Definition der Eigenschaften von Systemen zu Hilfe, mit denen man reversible Prozesse ausführen kann (Eigenschaften, welche in der gewöhnlichen Darstellung meistens stillschweigend vorausgesetzt werden), und kann dann den folgenden Satz beweisen:

„Es sei einem System auf reversiblem Wege die Wärmemenge dQ zugeführt. Als Funktion der Zustandsparameter besitzt der Ausdruck dQ stets einen integrierenden Faktor $\frac{1}{T}$, welcher ihn zu einem exakten Differential dS macht."

$$\frac{dQ}{T} = dS. \qquad (1)$$

Der große Vorteil dieser Betrachtungsweise für unsere Zwecke besteht darin, daß hier der Temperaturbegriff eingeführt ist, ohne daß wir seine Rolle bei dem Gleichgewicht zweier Systeme kennen. Diese Rolle wollen wir ja erst nachträglich untersuchen.

§ 3. Jetzt besitzen wir bereits die Mittel für unsere Untersuchung. Wir denken uns ein System Σ aus zwei in thermischem Gleichgewicht befindlichen Teilsystemen Σ_1 und Σ_2 bestehend. Es werde Σ auf reversiblem Wege die Wärmemenge dQ zugeführt, und es möge davon dQ_1 auf Σ_1 und dQ_2 auf Σ_2 entfallen. Nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$dQ = dQ_1 + dQ_2,$$

und nach (1)

$$T\,dS = T_1\,dS_1 + T_2\,dS_2. \qquad (2)$$

Nun sind zwei Fälle möglich: entweder verhalten sich die Entropien additiv

a) $$dS = dS_1 + dS_2,$$

oder dies ist nicht der Fall

$$S = \varphi(S_1, S_2)$$

und

b) $$dS = \frac{\partial \varphi}{\partial S_1}\,dS_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial S_2}\,dS_2.$$

Man sieht sofort, daß Gleichheit der Temperaturen

$$T = T_1 = T_2$$

nur mit der Voraussetzung a) verträglich ist.

Die eigentlichen Gleichgewichtsbedingungen erhalten wir, wenn wir mit Gibbs[1]) uns das Gesamtsystem von einer starren, adiabatischen Hülle umschlossen denken, so daß dauernd $dS = 0$ und $dv = 0$ ist, und dann nach dem Minimum der inneren Energie fragen. Es folgt als Gleichgewichtsbedingung, unter v das Volumen und unter p der Druck verstanden,

$$T_1\,dS_1 - p_1\,dv_1 + T_2\,dS_2 - p_2\,dv_2 = 0. \qquad (3)$$

Es ist in jedem Fall

$$dv_1 + dv_2 = 0,$$

daher

$$p_1 = p_2.$$

Dagegen sind für das Verhalten der Temperatur die beiden obigen Fälle zu unterscheiden:

a) additive Entropie

$$dS_1 + dS_2 = 0,$$
$$T_1 = T_2, \qquad (4)$$

das ist der von Gibbs allein betrachtete Fall,

b) nicht additive Entropie

$$\frac{\partial \varphi}{\partial S_1}\,dS_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial S_2}\,dS_2 = 0,$$
$$T_1 \neq T_2. \qquad (5)$$

Zwei Systeme mit nicht additiven Entropien haben verschiedene Temperaturen, wenn sie sich untereinander im thermischen Gleichgewicht befinden. Herr Born[1]) hat diesen Umstand nicht berücksichtigt, und insofern sind seine Betrachtungen nicht ganz korrekt.

§ 4. Wir wollen jetzt noch auf den Fall kohärenter Strahlenbündel eingehen; es handelt sich hier nicht um thermodynamisches Gleichgewicht, jedoch bleiben die Erörterungen des § 3 anwendbar. Herr v. Laue[2]) hat gezeigt, daß die Planckschen Ausdrücke für die Entropie von Strahlenbündeln sich nicht additiv verhalten. Wir stellen nun die Frage, ob wir dies Resultat auf Grund unserer allgemeinen Betrachtungen hätten voraussehen können. Die Antwort lautet bejahend, wie wir gleich sehen werden.

Bekanntlich[3]) drückt sich die Energie eines polarisierten monochromatischen Strahlenbündels, welche in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, so aus

$$n^2\,d\sigma\,dt\cos\vartheta\,d\Omega\,d\nu\,K,$$

wo ϑ der Winkel zwischen der Achse von $d\Omega$ und der Normalen zu $d\sigma$ ist, $d\nu$ die spektrale Breite des Bündels, und n der Brechungsexponent

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 78. Deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

1) M. Born, l. c.
2) M. v. Laue, l. c.
3) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, §§ 15, 98, 100, 162. Leipzig 1906.

des betreffenden Mediums. K ist die spezifische Intensität des Strahlenbündels.

Wir lassen nun das Strahlenbündel sich an der Trennungsfläche zweier Medien durch Reflexion und Brechung in zwei Bündel spalten. Da dieser Vorgang ohne Arbeitsleistung vor sich geht, da ferner ν (und daher auch $d\nu$) dabei konstant bleibt, ebenso wie nach dem Sinussatz $n^2 \, d\sigma \, dt \cos\theta \, d\Omega$, so ist nach dem Energiesatz

$$K = K_B + K_R, \tag{6}$$

wenn wir durch die Indizes B und R den gebrochenen bzw. reflektierten Strahl kennzeichnen. Ganz analog gilt für die Entropiestrahlung der Ausdruck

$$n^2 \, d\sigma \, dt \cos\theta \, d\Omega \, d\nu \, L,$$

die Größe L wird die „spezifische Intensität der Entropiestrahlung" genannt. Bei festgehaltener Schwingungszahl ν ist L eine Funktion von K allein

$$L = \varphi(K), \tag{7}$$

und die Temperatur des Strahlenbündels ergibt sich aus der Beziehung

$$\frac{dL}{dK} = \frac{1}{T}. \tag{8}$$

Um zu erkennen, daß die Größen L nicht additiv sein können, brauchen wir von der Funktion φ (7) nur zu wissen, daß der Zustand, den sie darstellt, kein instabiler ist. Die Stabilitätsbedingung lautet bekanntlich[1])

$$\frac{dT}{dL} \geqq 0,$$

oder nach (8)

$$\frac{dT}{dK} > 0.$$

1) Siehe P. Ehrenfest, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 227, 1911.

Diese Bedingung drückt aus, daß die Temperatur des Strahlenbündels steigt, wenn ihm Energie zugeführt wird. Dem größeren K entspricht auch das größere T, daher ist die Temperatur des einfallenden Strahls größer als die des reflektierten und gebrochenen:

$$T > T_R, \quad T > T_B. \tag{9}$$

Nach (6) haben wir ferner

$$dK = dK_R + dK_B,$$

und nach (8)

$$T \, dL = T_R \, dL_R + T_B \, dL_B.$$

Wollten wir nun annehmen, daß sich die Entropien (daher auch L) additiv verhalten ($dL = dL_B + dL_R$), so würde folgen

$$\frac{T - T_R}{T - T_B} = -\frac{dL_B}{dL_R},$$

was nach (9) unmöglich ist, da dL_B und dL_R offenbar dasselbe Vorzeichen haben müssen. Wir haben also bewiesen, daß die Entropien kohärenter Strahlenbündel nicht additiv sein können.

Wenn also Herr v. Laue sagt, daß „die eigentliche Thermodynamik nicht imstande ist, zu entscheiden, ob das Additionstheorem (die Entropie) oder das Entropieprinzip aufzugeben ist", so können wir uns nach den obigen Ausführungen dieser Meinung nicht anschließen. Es ist aber nicht zu leugnen, daß wir das Wesen der Sache viel besser vom Standpunkt des Boltzmannschen Prinzips erfassen können, indem wir mit v. Laue sagen: „Kohärente Strahlen sind keine im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung unabhängigen Systeme".

München, Mai 1914.

(Eingegangen 27. Mai 1914.)

BESPRECHUNGEN.

W. Crookes, Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand. Vortrag. Fünfter, unveränderter Neudruck. gr. 8. 38 S. mit 21 Figuren. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1912. M. 1.50.

In unveränderter Form liegt der berühmte Vortrag aus dem Jahre 1879 des genialen englischen Forschers wieder vor, und noch immer übt er auf den Leser seinen Zauber aus. Wegen der Einführung des Begriffes eines vierten Aggregatzustandes hat man Crookes namentlich bei uns häufig einen Phantasten genannt, aber im Grunde hat er recht. Ein Gas im hochverdünnten Zustand, dessen freie Weglänge vergleichbar mit den Dimensionen seines Gefäßes ist, weicht in seinen Eigenschaften, wie Druckausgleich, Wärmeleitung usw., so wesentlich von einem normalen Gase ab, daß man dasselbe mit Recht als in einem neuen Aggregatzustand befindlich bezeichnen darf. Und gerade die große Weglänge, die auch die Geradlinigkeit der elektrischen materiellen Strahlen bedingt, stellt Crookes in klarer Weise bei seiner Definition in den Vorder-

grund. Und ist nicht tatsächlich die Massenträgheit der Elektronen, die bei den Entladungserscheinungen eine so große Rolle spielt, ein „Grenzgebiet, wo Materie und Kraft ineinander überzugehen scheinen"? So liest sich der Vortrag, der auch die erste Idee der Stoßionisation enthält, trotz der beschriebenen nunmehr altbekannten Experimente, immer noch wie neu und erfrischend. Reinganum.

Max B. Weinstein, Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. gr. 8. XII u. 424 S. mit 13 Textfiguren. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1913. Geh. M. 17.—, geb. M. 19.—.

Der Umfang des Buches zeugt von dem Streben des Verfassers, einen vollständigen Überblick über die Entwicklung der Elektrodynamik bewegter Körper zu geben; er beruht aber auch auf der außerordentlichen Ausführlichkeit und Breite der Darstellung. Gewiß ist es sehr zu begrüßen, wenn der Zugang zu einem neuen Gebiete durch breite, bequeme Straßen erleichtert wird; nur fürchte ich, daß in diesem Falle des Guten zu viel getan ist. Der Leser muß vor der gewaltigen Menge und Länge der Formeln zurückschrecken. Dieser didaktische Einwand wäre nicht schwerwiegend, wenn er nicht mit einem sachlichen eng verknüpft wäre. Um diesen darzulegen, muß ich einiges über den Inhalt des Buches vorausschicken. Dieser zerfällt in zwei Teile; der erste Teil behandelt die elektrodynamischen Theorien, der zweite das eigentliche Relativitätsprinzip. Doch sind beide Teile sehr eng miteinander verknüpft; es findet sich z. B. Minkowskis Elektrodynamik bewegter Körper schon im ersten Teil, während der zweite Teil die allgemeinen Untersuchungen Minkowskis über das Relativitätsprinzip bringt. Das Buch ist nun besonders dadurch charakterisiert, daß der Verfasser die Theorie Minkowskis der Lorentz-Einsteinschen als prinzipiell verschieden gegenüberstellt; er bekennt sich dabei selbst als Anhänger von Minkowskis Auffassung. Ob eine solche Unterscheidung im Sinne Minkowskis wäre, möchte ich nicht weiter verfolgen; ganz gewiß aber ist die Darstellung von Minkowskis Lehre seinem Geiste entgegen. Der Verfasser sagt von dieser in der Einleitung, daß Minkowski der Theorie „in seiner prägnanten Kürze eine unsäglich schwer zu verstehende mathematische Form gegeben habe". Ich habe in Minkowskis Worten und Schriften immer das Streben gesehen, für die Darstellung seiner Gedanken diejenige Form zu finden, die der Sache am besten entsprach. Er hat auf seine Darstellung vielleicht ebenso viel Wert gelegt, wie auf ihren Inhalt. Darum glaube ich nicht, daß der Zugang zu seiner Gedankenwelt erleichtert wird, wenn sie von einer ungeheuren Fülle von Formeln überschüttet wird. Man vergleiche etwa Minkowskis geometrisch durchsichtige Darstellung der Lorentztransformation mit Weinsteins Formelhaufen auf Seite 300ff. Die Anschauungen Weinsteins über die Stellung der verschiedenen Theorien zueinander und über den Erkenntniswert des Relativitätsprinzips überhaupt finden sich an vielen, über das ganze Buch verstreuten Stellen; darum ist es schwer sie in Kürze wiederzugeben. Man kann ja auch über diese allgemeinen Fragen verschiedener Ansicht sein. Sachliche Einwände habe ich gegen manche Punkte zu erheben; so ist es mir z. B. nicht gelungen, Weinsteins Darstellung des Michelsonschen Versuches zu verstehen. Während man allgemein die von Michelson beobachtete Interferenzerscheinung als „Ringe gleicher Neigung" auffaßt, deren Zustandekommen durch die Konvergenz des benutzten Lichtbündels ohne weiteres einleuchtet, erklärt Weinstein das Zustandekommen der Interferenzerscheinung selbst für unverständlich; und doch kann man sie in jedem physikalischen Laboratorium am Interferometer betrachten. Die geschilderte Art und der große Umfang des Buches macht es wohl überflüssig, es in positivem oder negativem Sinne zu empfehlen. M. Born.

Die Theorie der Strahlung und der Quanten. Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Okt. bis 3. Nov. 1911). Mit einem Anhange in deutscher Sprache herausgegeben von A. Eucken. (Aus den Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, 3. Bd.) Mit 24 Abbildungen im Text. gr. 8. XIII u. 405 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1914. Geh. M. 15,60.

Über das französische Original dieses Buches ist bereits berichtet worden. (Diese Zeitschr. **15**, 166, 1914.) Die Veröffentlichung der deutschen Ausgabe hat sich um fast zwei Jahre verzögert. Daher ist der von A. Eucken bearbeitete Anhang, der die Entwicklung der Quantentheorie in dieser Zeit darstellt, sehr willkommen. Man entnimmt diesem klar geschriebenen Berichte, daß die Quantentheorie sich bei allen Anwendungen auf die verschiedenen Gebiete zu bewähren scheint. — Das Buch hat durch die aufgenommenen Diskussionen denselben Reiz wie die französische Ausgabe. M. Born.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10. umgearbeitete und verbesserte Auflage. 4. Band: Magnetismus und Elektrizität, von W. Kaufmann, A. Coehn A. Nippoldt; 2. Abteilung, 5. Buch. gr. 8. VIII u. S. 623—976 mit 412 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1912. M. 9.—

Die vorliegende Fortsetzung des Werkes von der Hand W. Kaufmanns, die wie der frühere Teil eine völlige Neubearbeitung darstellt, enthält die Kapitel: 8. Elektromagnetismus und Elektrodynamik, 9. Induktionsströme, 10. Gleichstromtechnik (Erzeugung, Fortleitung und Verwendung des elektrischen Stromes im Großbetrieb), 11. A. Wechselstrom, B. Elektrische Schwingungen, C. Drahtlose Telegraphie und Telephonie. Die neuen Kapitel zeigen dieselben großen Vorzüge wie die früheren, die klare, sorgfältige, auf die Quellen zurückgreifende Darstellung, die gelegentlich die Grundgedanken der bedeutendsten Neuerungen mit den eigenen Worten der Autoren wiedergibt. Auch in diesem Buche finden sich für alle wesentlichen Versuche die zahlenmäßigen Angaben der vom Verfasser wiederholten Experimente, deren eingehende Angaben für Demonstrationsversuche wertvoll sind. Die in den Lehrbüchern gewöhnlich fehlende Theorie des Induktionsapparates ist in den Grundzügen dargelegt. Sehr übersichtlich und klar ist ferner das Kapitel 10 „Gleichstromtechnik", in dem unter Beschränkung auf die physikalischen Prinzipien derselben in großen Zügen ein kurzer, aber inhaltsreicher Überblick der Gleichstromtechnik gegeben wird. Ebenso findet der, in den Lehrbüchern meistens noch sehr schlecht wegkommende,

Wechselstrom im 11. Kapitel eine ausgezeichnete Darstellung. Die Abschnitte über elektrische Schwingungen, sowie über drahtlose Telegraphie und Telephonie berücksichtigen die neuesten Ergebnisse auf diesem Gebiete. Bei der Behandlung der Drahtwellen wäre vielleicht ein kurzer Exkurs über Kabelwellen und die Pupinschaltung erwünscht, die beim Telephon nur kurz erwähnt ist. Bei den Theorien des Magnetismus ist die Magnetonentheorie von Weiß noch nicht aufgenommen, möglicherweise ist sie in den noch fehlenden Teil des Buches, der die Elektronenlehre bringen wird, verschoben. Der Vorschrift entsprechend, durfte auch hier wieder von der Infinitesimalrechnung kein Gebrauch gemacht werden, doch trifft man hier und da auf verkappte Differentialquotienten. Diese Gebundenheit bringt zum Beispiel den eigentümlichen Umstand mit sich, daß die Theorie der Drahtwellen mathematisch skizziert, dagegen die der gedämpften Schwingungen nicht entwickelt werden konnte. Der hoffentlich für die nächste Auflage zu erwartende Fortfall dieser Fessel würde eine etwas gleichmäßigere Behandlung von Experiment und Theorie ermöglichen, wie sie manche englische Lehrbücher auszeichnet.

Dem durchaus modernen Inhalt des Buches wird das veraltete Titelbild des Müller-Pouillet wenig gerecht; die meisten der auf demselben abgebildeten Apparate gehören in das Altertumsmuseum.

Hoffentlich erscheint bald der letzte Teil des Bandes über Elektrizität und Magnetismus, der außer der Elektronentheorie von W. Kaufmann noch den Erdmagnetismus und die Erdelektrizität von A. Nippoldt bringen wird. F. Krüger.

G. Wiegner und P. Stephan, Lehr- und Aufgabenbuch der Physik. Dritter Teil: Elektrizität (einschließlich Magnetismus). Für Maschinenbau- und Gewerbeschulen sowie für verwandte technische Lehranstalten und zum Selbstunterricht. gr. 8. V u. 192 S. mit zahlreichen Figuren im Text und ausgeführten Musterbeispielen. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. M. 3.—.

Auf die Teile I und II des Buches ist bereits hingewiesen worden (**14**, 854, 1913). Der hier vorliegende dritte Teil ist so gefaßt, daß er zugleich als eine kurze Einführung in die Elektrotechnik dienen kann; er steht auf modernem Standpunkt und gibt dem angehenden Techniker eine bequeme Gelegenheit, sich rasch über neuere Errungenschaften der Wissenschaft und Technik zu orientieren, beispielsweise über die verschiedenen Formen der Detektoren, Dampflampen, Akkumulatoren, Schnelltelegraphensysteme usw. Eine große Anzahl von Musterbeispielen und Aufgaben veranschaulichen die verschiedenen Darstellungsformen der elektrischen Energie. Zum Teil verbesserungsbedürftig ist das Kapitel: Galvanische Elemente. Auf Seite 186 muß es Poulsen statt Paulsen heißen. R. Lucas.

K. Meyer, Die Entwicklung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten. (Die Wissenschaft. Band 48.) 8. 160 S. mit 21 Abbildungen im Text. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1913. M. 4.—, gebunden M. 4.80.

Dieser Rückblick auf die Entwicklung der Wärmevorstellungen von der ältesten bis auf unsere Zeit, die Beschreibung der frühesten Thermometerkonstruktionen und vieles andere, wird dem Leser genußreiche Stunden bereiten. Mit Erstaunen liest man, daß schon um 1600 Sanctorius das Luftthermometer zum Messen der Temperaturen Fieberkranker verwendet hat, und verfolgt mit Interesse die Anfänge der Kinetik bei Gassendi und Boyle. Die Darstellung gipfelt in dem Kelvinschen Begriff der absoluten Temperatur. Das Buch der durch ihre Forschungen auf dem Gebiete der übereinstimmenden Zustände bekannten Verfasserin kann daher aufs beste empfohlen werden.

Reinganum.

H. Ambronn und H. Siedentopf, Zur Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung nach Abbe. (Übungen zur wissenschaftlichen Mikroskopie. Heft 2.) gr. 8. 25 S. mit 39 Figuren. Leipzig, S. Hirzel. 1913. M. 1.—.

Verfasser beschreiben kurz die bekannten Versuche mit der Abbeschen Diffraktionsplatte; also die Erscheinungen bei völliger und teilweiser Abblendung im Öffnungsbild von Parallelgittern und 90° und 60° Kreuzgittern. Als Beispiel an natürlichen Objekten wird die bekannte Testdiatomee Pleurosigma angulatum gewählt. Das Heft kann in jeder Beziehung empfohlen werden. Felix Jentzsch.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie, publiées sous le patronage de l'Association des Académies par le Comité international nommé par le VII^e Congrès de Chimie appliquée. Secrétaire général: Ch. Marie. Gauthier-Villars, Paris. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, J. and A. Churchill, London. University of Chicago Press, Chicago. Vol. I, Année 1910. XXXIX und 727 S. 1912. 21.50 M. Vol. II, Année 1911. XL und 759 S. 1913. 32 Francs, gebunden 36 Francs.

Die Tabellenwerke von Landolt-Börnstein-Roth und andere können nur jeweils zur Zeit ihres Neuerscheinens die neuen Messungsergebnisse aufnehmen, die Referatenblätter lassen oft nur schwer die Existenz bestimmter Messungen erkennen. Dem hier vorhandenen Mangel, der bei der stetig anschwellenden Literatur von Jahr zu Jahr größer wird, sollen diese Jahrestabellen abhelfen, die alljährlich in einem Bande die chemischen, physikalischen und technologischen Konstanten und Zahlenwerte in möglichster Vollständigkeit bringen werden.

Es handelt sich um ein großzügiges Unternehmen, das auf dem VII. internationalen Kongreß in London auf Anregung der Vertreter der Pariser Société de Chimie et Physique, der Herren V. Henri und Ch. Marie, begründet wurde.

Das Werk fand die bereitwillige Unterstützung der Regierungen der meisten Kulturländer, der Akademien und sonstiger Gesellschaften, von Industriellen und anderen Privatpersonen; die Internationale Assoziation der Akademien übernahm das Protektorat. Dem Arbeitsausschuß gehören Gelehrte aller Kultur-

grund. Und ist nicht tatsächlich die Massenträgheit der Elektronen, die bei den Entladungserscheinungen eine so große Rolle spielt, ein „Grenzgebiet, wo Materie und Kraft ineinander überzugehen scheinen"? So liest sich der Vortrag, der auch die erste Idee der Stoßionisation enthält, trotz der beschriebenen nunmehr altbekannten Experimente, immer noch wie neu und erfrischend. Reinganum.

Max B. Weinstein, Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. gr. 8. XII u. 424 S. mit 13 Textfiguren. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1913. Geh. M. 17.—, geb. M. 19.—.

Der Umfang des Buches zeugt von dem Streben des Verfassers, einen vollständigen Überblick über die Entwicklung der Elektrodynamik bewegter Körper zu geben; er beruht aber auch auf der außerordentlichen Ausführlichkeit und Breite der Darstellung. Gewiß ist es sehr zu begrüßen, wenn der Zugang zu einem neuen Gebiete durch breite, bequeme Straßen erleichtert wird; nur fürchte ich, daß in diesem Falle des Guten zu viel getan ist. Der Leser muß vor der gewaltigen Menge und Länge der Formeln zurückschrecken. Dieser didaktische Einwand wäre nicht schwerwiegend, wenn er nicht mit einem sachlichen eng verknüpft wäre. Um diesen darzulegen, muß ich einiges über den Inhalt des Buches vorausschicken. Dieser zerfällt in zwei Teile; der erste Teil behandelt die elektrodynamischen Theorien, der zweite das eigentliche Relativitätsprinzip. Doch sind beide Teile sehr eng miteinander verknüpft; es findet sich z. B. Minkowskis Elektrodynamik bewegter Körper schon im ersten Teil, während der zweite Teil die allgemeinen Untersuchungen Minkowskis über das Relativitätsprinzip bringt. Das Buch ist nun besonders dadurch charakterisiert, daß der Verfasser die Theorie Minkowskis der Lorentz-Einsteinschen als prinzipiell verschieden gegenüberstellt; er bekennt sich dabei selbst als Anhänger von Minkowskis Auffassung. Ob eine solche Unterscheidung im Sinne Minkowskis wäre, möchte ich nicht weiter verfolgen; ganz gewiß aber ist die Darstellung von Minkowskis Lehre seinem Geiste entgegen. Der Verfasser sagt von dieser in der Einleitung, daß Minkowski der Theorie „in seiner prägnanten Kürze eine unsäglich schwer zu verstehende mathematische Form gegeben habe". Ich habe in Minkowskis Worten und Schriften immer das Streben gesehen, für die Darstellung seiner Gedanken diejenige Form zu finden, die der Sache am besten entsprach. Er hat auf seine Darstellung vielleicht ebenso viel Wert gelegt, wie auf ihren Inhalt. Darum glaube ich nicht, daß der Zugang zu seiner Gedankenwelt erleichtert wird, wenn sie von einer ungeheuren Fülle von Formeln überschüttet wird. Man vergleiche etwa Minkowskis geometrisch durchsichtige Darstellung der Lorentztransformation mit Weinsteins Formelhaufen auf Seite 300 ff. Die Anschauungen Weinsteins über die Stellung der verschiedenen Theorien zueinander und über den Erkenntniswert des Relativitätsprinzips überhaupt finden sich an vielen, über das ganze Buch verstreuten Stellen; darum ist es schwer sie in Kürze wiederzugeben. Man kann ja auch über diese allgemeinen Fragen verschiedener Ansicht sein. Sachliche Einwände habe ich gegen manche Punkte zu erheben: so ist es mir z. B. nicht gelungen, Weinsteins Darstellung des Michelsonschen Versuches zu verstehen. Während man allgemein die von Michelson beobachtete Interferenzerscheinung als „Ringe gleicher Neigung" auffaßt, deren Zustandekommen durch die Konvergenz des benutzten Lichtbündels ohne weiteres einleuchtet, erklärt Weinstein das Zustandekommen der Interferenzerscheinung selbst für unverständlich; und doch kann man sie in jedem physikalischen Laboratorium am Interferometer betrachten. Die geschilderte Art und der große Umfang des Buches macht es wohl überflüssig, es in positivem oder negativem Sinne zu empfehlen. M. Born.

Die Theorie der Strahlung und der Quanten. Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Okt. bis 3. Nov. 1911). Mit einem Anhange in deutscher Sprache herausgegeben von A. Eucken. (Aus den Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, 3. Bd.) Mit 24 Abbildungen im Text. gr. 8. XIII u. 405 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1914. Geh. M. 15,60.

Über das französische Original dieses Buches ist bereits berichtet worden. (Diese Zeitschr. **15**, 166, 1914.) Die Veröffentlichung der deutschen Ausgabe hat sich um fast zwei Jahre verzögert. Daher ist der von A. Eucken bearbeitete Anhang, der die Entwicklung der Quantentheorie in dieser Zeit darstellt, sehr willkommen. Man entnimmt diesem klar geschriebenen Berichte, daß die Quantentheorie sich bei allen Anwendungen auf die verschiedenen Gebiete zu bewähren scheint. — Das Buch hat durch die aufgenommenen Diskussionen denselben Reiz wie die französische Ausgabe. M. Born.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10. umgearbeitete und verbesserte Auflage. 4. Band: Magnetismus und Elektrizität, von W. Kaufmann, A. Coehn A. Nippoldt; 2. Abteilung, 5. Buch. gr. 8. VIII u. S. 623—976 mit 412 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1912. M. 9.—

Die vorliegende Fortsetzung des Werkes von der Hand W. Kaufmanns, die wie der frühere Teil eine völlige Neubearbeitung darstellt, enthält die Kapitel: 8. Elektromagnetismus und Elektrodynamik, 9. Induktionsströme, 10. Gleichstromtechnik (Erzeugung, Fortleitung und Verwendung des elektrischen Stromes im Großbetrieb), 11. A. Wechselstrom, B. Elektrische Schwingungen, C. Drahtlose Telegraphie und Telephonie. Die neuen Kapitel zeigen dieselben großen Vorzüge wie die früheren, die klare, sorgfältige, auf die Quellen zurückgreifende Darstellung, die gelegentlich die Grundgedanken der bedeutendsten Neuerungen mit den eigenen Worten der Autoren wiedergibt. Auch in diesem Buche finden sich für alle wesentlichen Versuche die zahlenmäßigen Angaben der vom Verfasser wiederholten Experimente, deren eingehende Angaben für Demonstrationsversuche wertvoll sind. Die in den Lehrbüchern gewöhnlich fehlende Theorie des Induktionsapparates ist in den Grundzügen dargelegt. Sehr übersichtlich und klar ist ferner das Kapitel 10 „Gleichstromtechnik", in dem unter Beschränkung auf die physikalischen Prinzipien derselben in großen Zügen ein kurzer, aber inhaltsreicher Überblick der Gleichstromtechnik gegeben wird. Ebenso findet der, in den Lehrbüchern meistens noch sehr schlecht wegkommende,

Wechselstrom im 11. Kapitel eine ausgezeichnete Darstellung. Die Abschnitte über elektrische Schwingungen, sowie über drahtlose Telegraphie und Telephonie berücksichtigen die neuesten Ergebnisse auf diesem Gebiete. Bei der Behandlung der Drahtwellen wäre vielleicht ein kurzer Exkurs über Kabelwellen und die Pupinschaltung erwünscht, die beim Telephon nur kurz erwähnt ist. Bei den Theorien des Magnetismus ist die Magnetonentheorie von Weiß noch nicht aufgenommen, möglicherweise ist sie in den noch fehlenden Teil des Buches, der die Elektronenlehre bringen wird, verschoben. Der Vorschrift entsprechend, durfte auch hier wieder von der Infinitesimalrechnung kein Gebrauch gemacht werden, doch trifft man hier und da auf verkappte Differentialquotienten. Diese Gebundenheit bringt zum Beispiel den eigentümlichen Umstand mit sich, daß die Theorie der Drahtwellen mathematisch skizziert, dagegen die der gedämpften Schwingungen nicht entwickelt werden konnte. Der hoffentlich für die nächste Auflage zu erwartende Fortfall dieser Fessel würde eine etwas gleichmäßigere Behandlung von Experiment und Theorie ermöglichen, wie sie manche englische Lehrbücher auszeichnet.

Dem durchaus modernen Inhalt des Buches wird das veraltete Titelbild des Müller-Pouillet wenig gerecht; die meisten der auf demselben abgebildeten Apparate gehören in das Altertumsmuseum.

Hoffentlich erscheint bald der letzte Teil des Bandes über Elektrizität und Magnetismus, der außer der Elektronentheorie von W. Kaufmann noch den Erdmagnetismus und die Erdelektrizität von A. Nippoldt bringen wird. F. Krüger.

G. Wiegner und P. Stephan, Lehr- und Aufgabenbuch der Physik. Dritter Teil: Elektrizität (einschließlich Magnetismus). Für Maschinenbau- und Gewerbeschulen sowie für verwandte technische Lehranstalten und zum Selbstunterricht. gr. 8. V u. 192 S. mit zahlreichen Figuren im Text und ausgeführten Musterbeispielen. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. M. 3.—.

Auf die Teile I und II des Buches ist bereits hingewiesen worden (**14**, 854, 1913). Der hier vorliegende dritte Teil ist so gefaßt, daß er zugleich als eine kurze Einführung in die Elektrotechnik dienen kann; er steht auf modernem Standpunkt und gibt dem angehenden Techniker eine bequeme Gelegenheit, sich rasch über neuere Errungenschaften der Wissenschaft und Technik zu orientieren, beispielsweise über die verschiedenen Formen der Detektoren, Dampflampen, Akkumulatoren, Schnelltelegraphensysteme usw. Eine große Anzahl von Musterbeispielen und Aufgaben veranschaulichen die verschiedenen Darstellungsformen der elektrischen Energie. Zum Teil verbesserungsbedürftig ist das Kapitel: Galvanische Elemente. Auf Seite 186 muß es Poulsen statt Paulsen heißen. R. Lucas.

K. Meyer, Die Entwicklung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten. (Die Wissenschaft. Band 48.) 8: 160 S. mit 21 Abbildungen im Text. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1913. M. 4.—, gebunden M. 4.80.

Dieser Rückblick auf die Entwicklung der Wärmevorstellungen von der ältesten bis auf unsere Zeit, die Beschreibung der frühesten Thermometerkonstruktionen und vieles andere, wird dem Leser genußreiche Stunden bereiten. Mit Erstaunen liest man, daß schon um 1600 Sanctorius das Luftthermometer zum Messen der Temperaturen Fieberkranker verwendet hat, und verfolgt mit Interesse die Anfänge der Kinetik bei Gassendi und Boyle. Die Darstellung gipfelt in dem Kelvinschen Begriff der absoluten Temperatur. Das Buch der durch ihre Forschungen auf dem Gebiete der übereinstimmenden Zustände bekannten Verfasserin kann daher aufs beste empfohlen werden.

Reinganum.

H. Ambronn und H. Siedentopf, Zur Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung nach Abbe. (Übungen zur wissenschaftlichen Mikroskopie. Heft 2.) gr. 8. 25 S. mit 39 Figuren. Leipzig, S. Hirzel. 1913. M. 1.—.

Verfasser beschreiben kurz die bekannten Versuche mit der Abbeschen Diffraktionsplatte; also die Erscheinungen bei völliger und teilweiser Abblendung im Öffnungsbild von Parallelgittern und 90° und 60° Kreuzgittern. Als Beispiel an natürlichen Objekten wird die bekannte Testdiatomee Pleurosigma angulatum gewählt. Das Heft kann in jeder Beziehung empfohlen werden. Felix Jentzsch.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie, publiées sous le patronage de l'Association des Académies par le Comité international nommé par le VII^e Congrès de Chimie appliquée. Secrétaire général: Ch. Marie. Gauthier-Villars, Paris. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, J. and A. Churchill, London. University of Chicago Press, Chicago. Vol. I, Année 1910. XXXIX und 727 S. 1912. 21.50 M. Vol. II, Année 1911. XL und 759 S. 1913. 32 Francs, gebunden 36 Francs.

Die Tabellenwerke von Landolt-Börnstein-Roth und andere können nur jeweils zur Zeit ihres Neuerscheinens die neuen Messungsergebnisse aufnehmen, die Referatenblätter lassen oft nur schwer die Existenz bestimmter Messungen erkennen. Dem hier vorhandenen Mangel, der bei der stetig anschwellenden Literatur von Jahr zu Jahr größer wird, sollen diese Jahrestabellen abhelfen, die alljährlich in einem Bande die chemischen, physikalischen und technologischen Konstanten und Zahlenwerte in möglichster Vollständigkeit bringen werden.

Es handelt sich um ein großzügiges Unternehmen, das auf dem VII. internationalen Kongreß in London auf Anregung der Vertreter der Pariser Société de Chimie et Physique, der Herren V. Henri und Ch. Marie, begründet wurde.

Das Werk fand die bereitwillige Unterstützung der Regierungen der meisten Kulturländer, der Akademien und sonstiger Gesellschaften, von Industriellen und anderen Privatpersonen; die Internationale Assoziation der Akademien übernahm das Protektorat. Dem Arbeitsausschuß gehören Gelehrte aller Kultur-

länder an, deren Namen für die Güte des Unternehmens bürgt; der deutsche geschäftsführende Ausschuß besteht aus den Herren W. Biltz-Clausthal, M. Bodenstein-Hannover und K. Scheel-Berlin.

Die Mitarbeiter der einzelnen Länder haben dafür zu sorgen, daß die zahlreichen geeigneten Referenten alle Zeitschriften und Publikationen, die in Betracht kommen, unmittelbar nach dem Erscheinen sorgfältig exzerpieren. Hierfür gilt die Richtschnur, daß die Tabellen vollständig, aber ohne erhebliche Kritik sein sollen. Manches von dem Aufgenommenen wird daher vielleicht nicht Bestand haben und in die Standardwerke wie Landolt-Börnstein-Roth später nicht übergehen; zu einer nötigen Aussiebung sind etwa in fünfjährigem Turnus erscheinende kritische Tabellen ins Auge gefaßt. Die Jahrestabellen sollen aber in erster Linie den momentanen Stand der Messungen in leicht nachschlagbarer Weise wiedergeben und eventuell unnütze Arbeit verhindern. Der Arbeitsausschuß erklärt sich zudem bereit, den Lesern, denen die betreffende Zeitschrift nicht zur Verfügung steht und die nähere Auskunft über eine spezielle Konstante wünschen, diese bereitwilligst zu erteilen.

Die Tabellen erscheinen in französischer Sprache, die allgemeinen Bemerkungen, Seitenüberschriften, Kapitellisten usw. in deutscher, englischer, französischer und italienischer Sprache.

Die vorliegenden ersten beiden Bände, die die Literatur der Jahre 1910 und 1911 umfassen, legen ein deutliches Zeugnis ab von dem Umfange der geleisteten Arbeit und der Nützlichkeit des Unternehmens. Es sind im ganzen über 300 Zeitschriften usw. exzerpiert. Außer physikalischen und chemischen Zahlen finden sich auch kristallographische Konstanten, ferner physikalisch-chemische Konstanten aus dem Gebiete der Tier- und Pflanzenphysiologie. Die physikalische Chemie ist, wie sich das aus der Zusammensetzung des ganzen Arbeitsausschusses erklärt, besonders gut weggekommen. Besonders dankenswert ist die schon im Titel angedeutete Aufnahme technischer Konstanten; finden sich doch darunter manche, die auch für Physiker und Chemiker von großem Interesse sind, denen sie aber häufig leicht entgehen, da sie in die wissenschaftlichen Referatenblätter nicht aufgenommen werden können.

Über die Anordnung, die für die leichte Auffindbarkeit das erste Prinzip ist, läßt sich natürlich streiten; die Praxis wird hier allmählich das Richtige und Zweckmäßige finden lassen. Wünschenswert wäre es wohl, wenn neben den Tabellen auch graphische Darstellungen mit aufgenommen würden, wie das z. B. für chemische Gleichgewichte und Zustandsdiagramme auch in der neuen Auflage des Landolt-Börnstein-Roth schon geschehen ist.

Die Anerkennung des in dem ersten Bande Geleisteten zeigt sich in der stark angewachsenen Zahl von Akademien, Gesellschaften, Industriellen usw., die die Herausgabe des zweiten Bandes unterstützt haben. Während im ersten Bande als permanenter internationaler Arbeitsausschuß die Herren M. Bodenstein, G. Bruni, H. Cohen, Ch. Marie und N. T. M. Wilsmore genannt sind, finden sich im zweiten Bande dafür die Namen M. Bodenstein, G. Carrara, E. Cohen, W. C. Mc C. Lewis, Ch. Marie. In der Einteilung ist einiges geändert und übersichtlicher gestaltet, im großen und ganzen aber ist sie dieselbe wie im ersten Bande.

So ist zu hoffen, daß auch die ferneren Bände als ein neues Hilfsmittel in der Organisation der stetig wachsenden geistigen Arbeit diese selbst fördern helfen.

F. Krüger.

R. Abbegg (†), Fr. Auerbach, R. Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie, herausgegeben im Auftrage der Gesellschaft von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Nernst in Berlin. Nr. 5. 213 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp. 1911. M. 8,40

Dieses, im Auftrage und mit Unterstützung der Deutschen Bunsengesellschaft herausgegebene Tabellenwerk gibt die erste vollständige Zusammenstellung der bis zum Jahre 1909 einschließlich veröffentlichten Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten. Die erhebliche theoretische und praktische Bedeutung dieser Größen liegt bekanntlich darin, daß sie ein Maß sind für die Triebkraft oder die freie Energie der chemischen Vorgänge, die den stromliefernden Prozeß in dem Elemente bilden. Die Sammlung zerfällt in drei Teile:

1. ein systematisch und chronologisch geordnetes, möglichst vollständiges Literaturverzeichnis von Messungen elektromotorischer Kräfte, ohne Angabe von Zahlenwerten;
2. eine systematisch geordnete Auswahl der zuverlässigsten Messungsergebnisse;
3. Tabellen der zurzeit wahrscheinlichsten Werte der Einzelpotentiale.

In Rücksicht auf den wesentlich chemischen Zweck des Unternehmens sind die Werte der E. M. K. von Ketten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und physikalisch-chemischen Beschaffenheit der Elektroden, der Elektrolyten und der etwaigen festen oder gasförmigen Depolarisatoren und der Temperatur aufgenommen worden, nicht dagegen in der Abhängigkeit von Faktoren mehr physikalischer Art, wie Gravitation, Bestrahlung, Temperaturgefälle (Thermokräfte), Polarisation usw. Die Sammlung beschränkt sich ferner auf wässerige Lösungen.

Im ersten Teil (Literaturverzeichnis) sind die Ketten nach den chemischen Elementen, diese wieder nach dem periodischen System geordnet, wobei die Kette jedesmal bei dem für den stromliefernden Prozeß wichtigsten Element eingereiht wurde und im Zweifelsfalle sich bei dem anderen Element ein Hinweis findet.

Den wichtigsten Teil des ganzen Werkes bildet wohl der zweite. Die hier aufgenommenen Ketten wurden möglichst unter dem Gesichtspunkt der Exaktheit und Zuverlässigkeit der vorliegenden Messungen ausgewählt, ohne daß hierbei natürlich eine gewisse Willkür gänzlich zu vermeiden gewesen wäre. Vollständigkeit ist in diesem Teile nicht angestrebt. Die Anordnung der Ketten ist dieselbe wie im ersten Teil, innerhalb der einzelnen Elemente aber ist hier im Gegensatz zu Teil 1, in dem die historische Reihenfolge beachtet wurde, versucht, eine systematische Anordnung durchzuführen. Es ist hier der größte Wert darauf gelegt, daß alle Zahlen nur die wirklich gemessenen Größen der elektromotorischen Kraft, Konzentration usw. darstellen und nicht erst errechnete Größen. Das ganze Kapitel ist mit äußerster Sorgfalt und schärfster Kritik behandelt, so daß die aufgeführten Zahlen großes Vertrauen verdienen.

Den dritten Teil bilden Zusammenstellungen der Normalpotentiale von Elektrodenvorgängen. Aus der Fülle des Materials der beiden ersten Teile sind hier unter Zuziehung von Theorie und begründeter Hypothese allgemeiner verwertbare Einzelpotentiale berechnet. Hierzu mußte zunächst die gesamte elektromotorische Kraft der Ketten unter Berücksichtigung

der Flüssigkeitspotentialdifferenzen in die einzelnen Potentialdifferenzen der Elektroden zerlegt und diese mit Hilfe der Nernstschen Gleichung auf die Einheitskonzentration umgerechnet werden. Als Nullpunkts- oder Bezugselektrode ist hierbei die von Nernst vorgeschlagene Wasserstoffelektrode gewählt, d. h. eine mit Wasserstoff von Atmosphärendruck umspülte Platinelektrode in einer Lösung, die ein Mol Wasserstoffionen im Liter enthielt. Das Vorzeichen des Elektrodenpotentials ist dann so angenommen, daß es der Ladung der Elektrode entspricht, die mit der Wasserstoffelektrode zu einem Element kombiniert gedacht ist. Der große Nutzen dieser Tabelle der Einzelpotentiale besteht bekanntlich darin, daß die Differenz dieser Potentiale, abgesehen von der eventuell vorhandenen Flüssigkeitspotentialdifferenz, die elektromotorische Kraft der betr. Kette darstellt. Für alle durch Kombination der Einzelelektroden darstellbaren Ketten ist also aus dieser Tabelle die elektromotorische Kraft ablesbar. Wegen des oben angedeuteten Zusammenhanges der elektromotorischen Kraft mit dem chemischen Gleichgewicht bildet ferner diese Tabelle der Normalpotentiale eine Tabelle vieler Gleichgewichtskonstanten, Löslichkeitsprodukte, Komplexbildungskonstanten. Es sind hier drei Tabellen gegeben: In der ersten sind die Normalpotentiale nach den chemischen Elementen geordnet, in der zweiten in der Reihenfolge der Größe der Potentiale, die dritte gibt eine kurze Übersicht der wichtigsten Einzelpotentiale. Die Unsicherheit vor allem in der Berechnung der Flüssigkeitspotentialdifferenzen und der Ionenkonzentration gestattet auch für die am genauesten gemessenen Elektroden nur eine Genauigkeit von ca. $^1/_{100}$ Volt.

So ist mit größter Sorgfalt und vieler Mühe ein überaus nützliches Werk geschaffen. Um es nicht veralten zu lassen, ist in Aussicht genommen, in geeigneten Zwischenräumen ergänzende Tabellen erscheinen zu lassen, eine Aufgabe, deren Erledigung die Maßeinheitenkommission der Deutschen Bunsengesellschaft übernommen hat. F. Krüger.

F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements. Part II. The Radio-Elements and the Periodic Law. gr. 8. 46 S. mit 11 Textfiguren. London, Longmans, Green and Co. 1914. sh. 2.— net.

Das vorliegende kleine Buch ist eine Fortsetzung der im Jahre 1912 auch in deutscher Sprache erschienenen „Chemie der Radioelemente" (vgl. diese Zeitschr. 1913, S. 126).

Der Verf. hatte in diesem ersten Teil schon auf einen gewissen gesetzmäßigen Gang hingedeutet, den die chemischen Valenzen auseinander entstehender radioaktiver Produkte aufweisen. Inzwischen ist durch die Arbeiten von v. Hevesy, Fajans, Soddy, Russell, Fleck u. a. die Natur dieser Gesetzmäßigkeiten klargelegt worden.

Die Art der emittierten Strahlung (α- oder β-Strahlung) des Mutterelements bestimmt eindeutig die chemische Natur des Tochterelements. Außerdem sind die meisten Radioelemente nicht chemische Einzelindividuen, sondern sind teils untereinander, teils mit schon lange bekannten Elementen chemisch identisch. Dadurch reduziert sich die Zahl der bis jetzt bekannten 34 radioaktiven Produkte auf etwa zehn verschiedene Elemententypen. Es müssen daher natürlich an manchen Stellen des periodischen Systems mehrere Substanzen als gleichberechtigt eingereiht werden.

Soddy gibt nun in dem vorliegenden Buch eine Darstellung dieses neuen Standpunktes, der nicht nur für die Radioaktivität, sondern auch für die allgemeine Chemie von großer Bedeutung ist. Dem Zweck des Buches entsprechend werden selbstverständlich vor allem die Anwendungen der neuen Erkenntnis auf die radioaktiven Vorgänge besprochen, doch werden auch mancherlei allgemeinere Ausblicke gegeben.

Alle Vorzüge des ersten Teiles können auch diesem zweiten Teil nachgerühmt werden. Trotz der Kürze wird eine erschöpfende Behandlung der in Betracht kommenden radioaktiven Fragen in klarer und anschaulicher Weise geboten, die dem Leser nicht nur alle nötigen Kenntnisse vermittelt, sondern auch sehr anregende neue Gesichtspunkte eröffnet.

Für die auf dem Gebiete der Radioaktivität Arbeitenden ist das Buch ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Meitner.

O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. 340 S. mit 46 Figuren im Text. Berlin, Julius Springer. 1912. M. 12.—, geb. M. 13.—

Das Buch wendet sich an alle Chemiker und Physiker, welche die thermodynamische Behandlung physikalisch-chemischer Prozesse kennen und handhaben lernen wollen. Es gibt einen guten Überblick über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete und ist sehr übersichtlich und leichtverständlich geschrieben; vorausgesetzt werden die Beherrschung der Grundlagen der Physik und Chemie, sowie der Differential- und Integralrechnung. Die theoretisch abgeleiteten Sätze werden durch Zahlenbeispiele erläutert und belebt. In der Einleitung werden die Begriffe Temperatur, Wärme und spezifische Wärme kurz erläutert und dann die Grundlagen der Thermometrie und Kalorimetrie auseinandergesetzt. Die weiteren Kapitel haben folgende Überschriften: 2 Das Verhalten der Körper beim Erwärmen; 3. Die Äquivalenz von Wärme und Arbeit, Der erste Hauptsatz der Thermodynamik; 4. Anwendungen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik; 5. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik; 6. Allgemeine Folgerungen aus den beiden Hauptsätzen; 7. Theorie der Lösungen; 8. Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts; 9. Thermodynamik und Elektrochemie; 10. Thermoelektrische Erscheinungen; 11. Thermodynamik und Kapillarität; 12. Wärmestrahlung; 13. Das Nernstsche Wärmetheorem. Es ist sehr zu begrüßen, daß der Verfasser auch die kinetischen Theorien der Wärmeerscheinungen an passenden Stellen kurz erörtert hat; so findet die moderne Theorie der spezifischen Wärme der Gase und festen Körper einen Platz und ferner bringt der 4. Abschnitt des 5. Buches eine knappe und klare Darlegung der mechanischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes und des Entropiebegriffes. Im einzelnen mag noch folgendes erwähnt werden: Es wäre wohl nützlich, die noch wenig beachtete Tatsache zu betonen, daß die Abhängigkeit der Dampfspannung der Flüssigkeiten vom äußeren Druck quantitativ dieselbe ist wie die vom osmotischen Druck, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Auf S. 271 wird die Gleichgewichtskonstante des *Cu-Zn*-Ionengleichgewichts aus der elektromotorischen Kraft des Daniellelements berechnet; für Ionenkonzentration, deren osmotischer Druck der Lösungstension des Zinks entspricht, gelten aber sicher die bei der Ableitung vorausgesetzten Gasgesetze nicht mehr. Die berechnete Zahl ist daher nur qualitativ richtig, quantitativ ebenso wenig wie die Ver-

wendung der Nernstschen Formel $E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_1}{P_2}$ für das Daniellelement. Bei der Theorie der galvanischen Kette wäre die Wiedergabe der Nernstschen Theorie für die Potentialdifferenz in der Berührungsstelle zweier Lösungen erwünscht, deren Formel hier einfach hingeschrieben wird. Die Ableitung der Thomsonschen Grundgleichung der Thermoelektrizität ist durch allzu große Kürze unexakt geworden: die Thomsonwärme tritt bei der thermodynamischen Berechnung nicht neben die Peltierwärme, da sie im Gegensatz zu letzterer im Temperaturgefälle selbst entwickelt und nicht von höherer auf tiefere Temperatur übergeht. Die Strahlungsgesetze sind etwas reichlich kurz weggekommen.

Von diesen Kleinigkeiten abgesehen, ist aber, wie schon erwähnt, die ganze Darstellung sehr klar und einfach, so daß das Buch allen, die sich mit der Anwendung der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Prozesse, vor allem auch des Nernstschen Wärmetheorems vertraut machen wollen, aufs wärmste empfohlen werden kann. F. Krüger.

A. Gleichen, Grundriß der photographischen Optik auf physiologischer Grundlage mit elementar-mathematischer Begründung. 8. 152 S. mit 30 Figuren im Text. Nikolassee-Berlin, Verlag der Fachzeitschrift „Der Mechaniker". 1913. M. 2.50

Soll ein Photogramm ein naturgetreues Abbild geben, so müssen sowohl bei der Aufnahme, als auch bei der Betrachtung, sei es mit dem Auge allein oder vermittels einer Lupe, gewisse Bedingungen erfüllt sein, welche durch die physiologische Beschaffenheit unserer Augen begründet sind. Ausgehend von den einfachsten Gesetzen der Perspektive leitet der Verfasser unter den allergeringsten mathematischen Voraussetzungen diese Bedingungen her.

Dem Vorzug des Buches, diese bisher wenig bekannten Gesetze in einfacher, anziehender Weise zu übermitteln, steht als Nachteil gegenüber, daß eine Orientierung durch das Fehlen eines Sachregisters erschwert wird. Auch dürfte nach Ansicht des Referenten der Titel kaum geeignet sein, einen unbefangenen Leser über den Inhalt des Buches aufzuklären. H. Schulz.

K. v. Auwers u. A. Boennecke, Tabellen zur Berechnung der theoretischen Molrefraktionen organischer Verbindungen. 8. 27 S. Berlin, Julius Springer. 1914. M. 1.20.

Die Tabellen bilden eine Ergänzung des refraktometrischen Hilfsbuches von W. A. Roth und F. Eisenlohr; sie vereinfachen die etwas umständliche Berechnung der Molrefraktionen aus der Zusammensetzung und der Konstitution der Verbindungen. Da refraktometrische Messungen für Konstitutionsbestimmungen viel verwertet werden und nicht zum wenigsten dank der Arbeiten der Schule, aus der das Buch hervorgegangen ist, so ist es sicherlich als bequemes Hilfsmittel zu begrüßen. W. Biltz.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Münster[1]) Dr. Guido Szivessy für Physik.

Ernannt: Der Assistant-Professor für Chemie am Bowdoin College Brunswick Maine Dr. N. Edward Loomis zum Direktor der Abteilung für Physikalische Chemie an der Purdue Universität in Lafayette Ind., der Privatdozent für theoretische Physik an der Böhmischen Universität Prag Dr. Frantisek Zariska zum a. o. Professor ebendaselbst, College Lecturer Dr. A. Berry vom Kings College und Dr. G. H. Hardy vom Trinity College zu Dozenten der Mathematik an der Universität Cambridge (England), der wissenschaftliche Hilfsarbeiter am Meteorologischen Institut in Berlin Dr. Kurt Langbeck zum Observator ebenda, der Privatdozent der Chemie an der Universität Gießen Dr. Hans Freiherr v. Liebig zum außeretatsmäßigen a. o. Professor, der Privatdozent für Pharmazeutische Chemie an der Universität Berlin Dr. Otto Anselmino zum Kaiserlichen Regierungsrat und Mitglied am Gesundheitsamt.

Berufen: Der a. o. Professor an der Universität Würzburg Dr. Wilhelm Manchot zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule München.

Verliehen: Dem Privatdozenten für angewandte Physik an der Universität Göttingen Dr. Max Reich der Titel Professor.

In den Ruhestand: Der o. Professor für Allgemeine Experimentalchemie und Theoretische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Karl v. Hell, der ord. Professor der Mathematik an der Universität von Minnesota in Minneapolis John Florin Downey, der Professor für Analytische Chemie vom Department of Pharmacy and Chemistry des Medico-Chirurgical College in Philadelphia Charles H. Kimberley.

Gestorben: Der em. ord. Professor der allgemeinen und pharmazeutischen Chemie an der Universität Wien Hofrat Dr. Adolf Lieben, der em. ord. Professor für allgemeine, technische und Agrikulturchemie an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Josef Habermann, der ord. Professor für angewandte Mechanik an der Universität Nancy Jules Molk, der frühere Professor für analytische Chemie an der Universität Lille Monnet, der Techniker und Erfinder auf dem Gebiete der Aluminium- und Stahlfabrikation Dr. Paul Louis Toussaint Héroult in Paris.

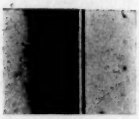
1) Im vorigen Hefte war versehentlich die Angabe des Ortes weggeblieben.

Gesuche.

Physiker, Dr.,

Univ.-Assistent, vielseitig ausgebildet, mit mehrsemestriger Assistentenpraxis, Staatsexamen auch in Chemie, mit besonderem Interesse für elektrische und elektronenoptische Arbeiten jeder Art, wünscht sich zum Wintersemester zu verändern. Anfragen unter **S. H. 415** an die Expedition dieser Zeitschrift erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich i. V.: Privatdozent Dr. Max Born in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Uran X.